

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

~~~~~

*Seduta del 20 aprile 1913.*

P. BLASERNA, Presidente.

---

### MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

**Matematica.** — *Superficie con un sistema di asintotiche a torsione costante e loro trasformazioni.* Nota del Socio LUIGI BIANCHI.

4. Applicando i risultati generali sopra stabiliti <sup>(1)</sup> alle superficie della classe (A), ove

$$K = - \frac{1}{\{\varphi(u) + \psi(v)\}^2},$$

vediamo che il teorema di unicità e di esistenza prende qui l'aspetto seguente:

*Date ad arbitrio due curve C, Γ che escano da un punto O, avendo ivi a comune il piano osculatore, e torsioni eguali e di segno contrario, esiste una ed una sola superficie S della classe (A) che contiene le curve C, Γ come asintotiche.*

E infatti, poichè le torsioni di C, Γ sono perfettamente note in funzione di  $v, u$  rispettivamente, avremo

$$\begin{aligned}\varphi(u) + \psi(0) &= A(u) \\ \varphi(0) + \psi(v) &= B(v),\end{aligned}$$

<sup>(1)</sup> Rendiconti, fascicolo precedente, pag. 403.

con  $A(u)$ ,  $B(v)$  funzioni note ed  $A(0) = B(0)$ ; sarà quindi nota

$$T = \varphi(u) + \psi(v) = A(u) + B(v) - A(0) = A(u) + B(v) - B(0),$$

dopo di che basta applicare il teorema generale.

Le superficie  $S$  della classe (A) vengono così a dipendere da *quattro* funzioni arbitrarie (di una variabile ciascuna), le flessioni e le torsioni delle curve  $C$ ,  $\Gamma$ . Questo è in armonia col fatto che la ricerca delle superficie  $S$  dipende da un'equazione a derivate parziali *del 4° ordine*; e sembra ben notevole che, nonostante la complicazione del problema analitico, si possa applicare agli integrali di questa equazione la teoria delle trasformazioni, come abbiamo ricordato al n. 1.

Particolarizziamo ancora questi risultati, e supponiamo che delle due curve  $C$ ,  $\Gamma$  una, per es. la prima  $u = 0$ , sia a torsione costante, l'altra  $\Gamma$  rimanendo affatto arbitraria. La  $B(v)$  si ridurrà ad una costante, e resterà quindi  $T = T(u)$  funzione della sola  $u$ . Le superficie  $S$  corrispondenti sono quelle con linee asintotiche in un sistema ( $u = \text{cost}$ ) a torsione costante, variabile però, in generale, dall'una all'altra asintotica. *Una superficie di questa classe speciale è individuata se si fissa arbitrariamente un'asintotica a torsione costante ed un'altra asintotica (arbitraria) nell'altro sistema* (1).

Qui sono tre le funzioni arbitrarie che entrano nell'integrale generale, ed in effetto le attuali superficie sono integrali di una equazione a derivate parziali *del 3° ordine*, che si forma subito, nelle notazioni di Monge, come segue. Esprimendo che le linee lungo le quali è costante la curvatura totale

$$K = \frac{rt - s^2}{(1 + p^2 + q^2)^2}$$

sono asintotiche, proprietà questa che caratterizza le nostre superficie, si ottiene la detta equazione del 3° ordine sotto la forma

$$(B) \quad r \left( \frac{\partial K}{\partial y} \right)^2 - 2s \frac{\partial K}{\partial x} \frac{\partial K}{\partial y} + t \left( \frac{\partial K}{\partial x} \right)^2 = 0.$$

5. Limitandoci ormai a queste speciali superficie  $S$  colle asintotiche, in un sistema, a torsione costante, vediamo come si semplificano in questo caso le formole generali del n. 2.

Essendo qui

$$\frac{\partial T}{\partial v} = 0,$$

(1) Se anche la seconda asintotica è a torsione costante, la superficie individuata è pseudosferica e si ricade in un teorema noto.

la prima delle (II) dà

$$\frac{\partial H_2}{\partial u} = \frac{H_2}{2T} \frac{dT}{du},$$

e, integrando,

$$H_2 = V \sqrt{T},$$

dove  $V$  è una funzione di  $v$ , che, disponendo del parametro  $v$ , possiamo rendere  $= 1$ , onde

$$H_2 = \sqrt{T}.$$

L'arco  $s_u$  di un'asintotica  $u = \text{cost}$ , compreso fra due asintotiche  $v = v_1$ ,  $v = v_0$  dell'altro sistema, è dato quindi da

$$s_u = \int_{v_0}^{v_1} \sqrt{T} dv = \sqrt{T} (v_1 - v_0),$$

onde risulta il teorema:

*Sopra le asintotiche a torsione costante le asintotiche dell'altro sistema intercettano archi proporzionali; il coefficiente di proporzionalità è  $= \sqrt{T}$ .*

Ponendo ora nelle (II)

$$H_2 = \sqrt{T} = f(u),$$

queste diventano

$$(III) \quad \frac{\partial L}{\partial u} = -\frac{H_1 \sin \omega}{f^2(u)}, \quad \frac{\partial H_1}{\partial v} = f'(u) \cos \omega, \quad \frac{\partial \omega}{\partial v} = -L - \frac{f'(u) \sin \omega}{H_1}.$$

D'altra parte si ha per la (10)

$$M = 0,$$

e le formole (II) si semplificano per le attuali superficie nelle seguenti:

$$(IV) \quad \begin{cases} \frac{\partial x}{\partial u} = H_1 (\alpha \cos \omega + \xi \sin \omega) & \frac{\partial x}{\partial v} = f(u) \cdot \alpha \\ \frac{\partial \alpha}{\partial u} = -\frac{H_1 \sin \omega}{f^2(u)} \lambda, & \frac{\partial \xi}{\partial u} = \frac{H_2 \cos \omega}{f^2(u)} \lambda, & \frac{\partial \lambda}{\partial u} = \frac{H_1}{f^2(u)} (\alpha \sin \omega - \xi \cos \omega) \\ \frac{\partial \alpha}{\partial v} = L \xi, & \frac{\partial \xi}{\partial v} = -L \alpha - \frac{\lambda}{f(u)}, & \frac{\partial \lambda}{\partial v} = \frac{\xi}{f(u)}. \end{cases}$$

Ogni terna di funzioni  $(L, H_1, \omega)$  che soddisfa le (III) definisce intrinsecamente una superficie  $S$  con un sistema di asintotiche a torsione costante.



Sarà soddisfatta la condizione voluta se, insieme alla relazione identica

$$S\lambda' \frac{\partial x'}{\partial v} = 0,$$

sussisterà anche l'altra

$$S\lambda' \frac{\partial x'}{\partial u} = 0,$$

poichè allora le  $C'$  saranno asintotiche sulla  $S'$ . Ma l'ultima relazione, calcolata dalle (12), (14), osservando le (IV), ci dà questa seconda equazione a derivate parziali per la funzione incognita  $\varphi$ :

$$(13') \quad \frac{\partial \varphi}{\partial u} = \frac{H_1(1 + \sin \sigma)}{f^2(u) \cos \sigma} \sin(\varphi - \omega).$$

Se si scrive la condizione d'integrabilità pel sistema simultaneo (13), (13'), tenendo conto delle (III), si trova che  $\sigma = \sigma(u)$  deve soddisfare alla equazione seguente:

$$\frac{1 + \sin \sigma}{\cos \sigma} \frac{f'(u)}{f^2(u)} = \frac{d}{du} \left( \frac{1 - \sin \sigma}{f(u) \cos \sigma} \right),$$

ovvero

$$2 \frac{f'(u)}{f^2(u)} = - \frac{d}{du} \log(1 + \sin \sigma),$$

da cui integrando

$$(15) \quad 1 + \sin \sigma = \frac{k}{f^2(u)},$$

essendo  $k$  una costante (arbitraria). Viceversa determinando  $\sigma$  in questo modo, qualunque sia  $k$ , le (13), (13') formano un sistema completamente integrabile ed ammettono quindi una soluzione  $\varphi$  contenente, oltre  $k$ , una seconda costante d'integrazione. Le formole (12) danno quindi, per ogni valore di quest'ultima costante, una nuova superficie  $S'$  della classe di  $S$ , e sua trasformata asintotica. Diremo che la  $S'$  è trasformata di  $S$  per una  $B_k$ , ponendo in evidenza il valore di  $k$  scelto nella (15); così:

*Ogni superficie  $S$ , con un sistema di asintotiche a torsione costante, dà luogo per una trasformazione (asintotica)  $B_k$  ad  $\infty^1$  nuove superficie  $S'$  della medesima classe.*

7. Dalla considerazione delle trasformazioni finite  $B_k$  per le superficie  $S$  passiamo a quella delle trasformazioni infinitesime, seguendo i concetti generali indicati in lavori precedenti <sup>(1)</sup>.

<sup>(1)</sup> Ved. la Nota in questi Rendiconti (ottobre 1912): *Intorno ad una nuova classe di superficie* e la Memoria negli Atti della Società delle Scienze (dei XL): *Sulla teoria della trasformazioni delle curve di Bertrand e delle superficie pseudosferiche* (t. XVIII, anno 1913).



a meno di un fattore costante. Così abbiamo

$$(17) \quad \begin{cases} \delta x = \varepsilon f^2(u) \cos \sigma \{ \sin \sigma \sin \varphi \alpha - \sin \sigma \cos \varphi \xi - \cos \sigma \lambda \} K \\ \delta \alpha = \varepsilon \{ (\sin \sigma - 1) \xi + \cos \sigma \cos \varphi \lambda \} K \\ \delta \xi = \varepsilon \{ 1 - \sin \sigma \} \alpha + \cos \sigma \sin \varphi \lambda \} K \\ \delta \lambda = -\varepsilon \cos \sigma (\alpha \cos \varphi + \xi \sin \varphi) K. \end{cases}$$

Resta da determinare K, o meglio le sue derivate logaritmiche rapporto ad  $u, v$ , ciò che si ottiene senza difficoltà variando le formole fondamentali (IV) e paragonando poi colle (17). Si ottengono così le formole (1)

$$(18) \quad \begin{cases} \frac{\partial \log K}{\partial u} = \frac{1 + \sin \sigma}{\cos \sigma} \sigma' - H_1 \frac{1 + \sin \sigma}{f^2(u) \cos \sigma} \cos(\varphi - \omega) \\ \frac{\partial \log K}{\partial v} = \frac{\sin \sigma - 1}{f(u) \cos \sigma} \cos \varphi. \end{cases}$$

Dopo ciò concludiamo: *Ogni superficie S, con un sistema di asintotiche a torsione costante, ammette  $\infty^1$  trasformazioni infinitesime  $\bar{B}_k$  in superficie  $S_1$  della medesima specie. Fissata la funzione trasformatrice  $\varphi$ , soluzione del sistema (13), (13'), la trasformazione infinitesima  $\bar{B}_k$  è individuata dalle formole (17), (18).*

8. Assoggettiamo ora una superficie S della nostra classe ad una successione continua di trasformazioni infinitesime  $\bar{B}_k$ , nelle quali manteniamo fissa la costante  $k$ . La superficie S percorrerà una serie  $\infty^1$  di tali superficie, che diremo un sistema  $\Omega_k(S)$ , il passaggio da una qualunque S alla consecutiva nel sistema avvenendo per una trasformazione infinitesima  $\bar{B}_k$ .

Per studiare analiticamente i sistemi  $\Omega_k(S)$ , fisseremo la posizione della S, mobile entro il sistema, per mezzo di un parametro  $w$ , o terza variabile, e tutti gli elementi relativi alla S,

$$L, H_1, \omega, \varphi, K; x, \alpha \dots$$

(1) Si varino per esempio la seconda delle (IV) nella prima linea e la prima nella seconda linea, ciò che dà

$$\begin{aligned} \frac{\partial \delta x}{\partial v} &= f(u) \delta \alpha \\ \frac{\partial \delta \alpha}{\partial u} &= -\frac{H_1 \sin \omega}{f^2(u)} \delta \lambda - \frac{\delta(H_1 \sin \omega)}{f^2(u)} \lambda, \end{aligned}$$

e si osservino le (17).

diventeranno funzioni delle tre variabili  $u, v, w$ . Le formole (17) per le variazioni si cangiano ora in formole di derivazione rapporto a  $w$ , e diventano:

$$(IV^*) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \alpha}{\partial w} = f^2(u) \cos \sigma \{ \sin \sigma \sin \varphi \alpha - \sin \sigma \cos \varphi \xi - \cos \sigma \lambda \} \cdot K \\ \frac{\partial \alpha}{\partial w} = \{ (\sin \sigma - 1) \xi + \cos \sigma \cos \varphi \lambda \} \cdot K \\ \frac{\partial \xi}{\partial w} = \{ (1 - \sin \sigma) \alpha + \cos \sigma \sin \varphi \lambda \} \cdot K \\ \frac{\partial \lambda}{\partial w} = - \cos \sigma \{ \alpha \cos \varphi + \xi \sin \varphi \} \cdot K ; \end{array} \right.$$

esse sono da aggregarsi alle (IV).

Se scriviamo le condizioni d'integrabilità per le (IV\*), paragonate con le (IV), otteniamo le cinque nuove equazioni seguenti, da aggregarsi alle (III):

$$(III^*) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial K}{\partial u} = \left\{ \frac{1 + \sin \sigma}{\cos \sigma} \cdot \sigma' - \frac{H_1(1 + \sin \sigma)}{f^2(u) \cos \sigma} \cos(\varphi - \omega) \right\} \cdot K, \\ \frac{\partial K}{\partial v} = \frac{\sin \sigma - 1}{f(u) \cos \sigma} \cos \varphi \cdot K, \\ \frac{\partial L}{\partial w} = 2 \frac{1 - \sin \sigma}{f(u) \cos \sigma} \cos \varphi \cdot K, \quad \frac{\partial H_1}{\partial w} = \sigma' f^2(u) \sin(\varphi - \omega) \cdot K, \\ \frac{\partial \omega}{\partial w} = \left( 2 - \frac{\sigma' f^2(u) \cos(\varphi - \omega)}{H_1} \right) K. \end{array} \right.$$

Le prime due non sono altro che le (18) ed esprimono che il passaggio dalla  $S$  alla consecutiva avviene per la  $B_k$ , cioè che si tratta di un sistema  $\Omega_k(S)$ .

Inversamente se le cinque funzioni

$$L, H_1, \omega, \varphi, K$$

di  $u, v, w$  soddisfano le (III), (III\*), vengono ad essere identicamente soddisfatte le condizioni di integrabilità per le (IV), (IV\*), le quali definiscono per ciò intrinsecamente un sistema  $\Omega_k(S)$ .

9. Si tratta ora di esaminare più da vicino il sistema (III), (III\*) per le cinque funzioni incognite e vedere se ammette soluzioni, ed in quale arbitrarietà.

Intanto se le scriviamo ordinatamente nel quadro

$$(V) \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial L}{\partial u} = -\frac{H_2 \sin \omega}{f^3(u)} \\ \frac{\partial L}{\partial w} = 2 \frac{1 - \sin \sigma}{f(u) \cos \sigma} \cos \varphi \cdot K \\ \frac{\partial K}{\partial u} = \left\{ \frac{1 + \sin \sigma}{\cos \sigma} \sigma' - \frac{H_1(1 + \sin \sigma)}{f^2(u) \cos \sigma} \cos(\varphi - \omega) \right\} \cdot K \\ \frac{\partial K}{\partial u} = \frac{\sin \sigma - 1}{f(u) \cos \sigma} \cos \varphi \cdot K \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial H_1}{\partial v} = f'(u) \cos \omega \\ \frac{\partial H_1}{\partial w} = \sigma' f^2(u) \sin(\varphi - \omega) \cdot K \\ \frac{\partial \omega}{\partial v} = -L - \frac{f'(u) \sin \omega}{H_1} \\ \frac{\partial \omega}{\partial w} = \left\{ 2 - \frac{\sigma' f^2(u) \cos(\varphi - \omega)}{H_1} \right\} \cdot K \\ \frac{\partial \varphi}{\partial u} = \frac{H_1(1 + \sin \sigma)}{f^2(u) \cos \sigma} \sin(\varphi - \omega) \\ \frac{\partial \varphi}{\partial u} = \frac{1 - \sin \sigma}{f(u) \cos \sigma} \sin \varphi - L, \end{array} \right.$$

vediamo che esse formano un sistema lineare di forma canonica per le cinque funzioni incognite  $L, H_1, \omega, \varphi, K$ ; le variabili principali sono

$$\begin{array}{ll} u, w & \text{per } L \\ v, w & \text{per } H_1, \omega \\ u, v & \text{per } \varphi, K. \end{array}$$

D'altronde se si formano dal sistema (V) i due valori di ciascuna delle derivate seconde *doppiamente principali*

$$\frac{\partial^2 L}{\partial u \partial w}, \frac{\partial^2 H_1}{\partial v \partial w}, \frac{\partial^2 \omega}{\partial v \partial w}, \frac{\partial^2 \varphi}{\partial u \partial v}, \frac{\partial^2 K}{\partial u \partial v},$$

si trova ogni volta che essi coincidono, in forza delle (V) stesse. Il sistema (V) è dunque completamente integrabile, secondo Bourlet<sup>(1)</sup>, ed ammette quindi soluzioni dipendenti da cinque funzioni arbitrarie. Se prendiamo tre valori fissi di  $u, v, w$ , siano p. es.  $u=0, v=0, w=0$ , esiste, in ordine al teorema fondamentale, uno ed un solo sistema integrale

$$(L, H_1, \omega, \varphi, K)$$

tale che:

$$\begin{array}{ll} \text{per } u=0, w=0 & , \quad L \text{ si riduca ad una funzione data di } v \\ \text{per } v=0, w=0 & , \quad H_1, \omega \text{ si riducano a funzioni prefissate di } u \\ \text{per } u=0, v=0 & , \quad \varphi, K \text{ si riducano a funzioni prefissate di } w. \end{array}$$

(<sup>1</sup>) Cfr. Nota n. 3.

Resta da interpretare geometricamente questo risultato per i sistemi  $\Omega_k(S)$ . Delle cinque funzioni arbitrarie, una di queste è apparente dipendendo dall'arbitrarietà del parametro  $w$ , il quale potrà p. es. fissarsi in guisa da rendere

$$K(0, 0, w) = 1 \text{ (}^1\text{)}.$$

Così in realtà: *I sistemi  $\Omega_k(S)$  dipendono da quattro funzioni arbitrarie.* Si riconosce subito il significato delle tre prime di queste, come inerenti alla superficie iniziale  $w = 0$  nel sistema  $\Omega_k(S)$ , la quale può quindi scegliersi ad arbitrio. Alla traiettoria  $u = 0, v = 0$  è quindi inerente la quarta funzione arbitraria, onde segue che la traiettoria stessa non può essere una curva qualunque, e resta da vedersi quale è la proprietà geometrica che la caratterizza.

10. La risposta alla questione sopra enunciata si ottiene col seguente teorema:

*Nei sistemi  $\Omega_k(S)$  le traiettorie descritte dai singoli punti delle superficie  $S$  sono curve di Bertrand.*

Per dimostrarlo basterà calcolare gli elementi relativi a queste traiettorie ( $w$ ), che indicheremo colle notazioni consuete

$$\alpha_w, \xi_w, \lambda_w;$$

e così con  $\frac{1}{\rho_w}, \frac{1}{T_w}$  le due curvature. Dalla prima delle (IV\*) abbiamo

$$ds_w = f^2(u) \cos \sigma \cdot K \cdot dw,$$

indi

$$(19) \quad \alpha_w = \sin \sigma \sin \varphi \alpha - \sin \sigma \cos \varphi \xi - \cos \sigma \lambda.$$

Poi dalle formole di Frenet

$$\frac{d\alpha_w}{ds_w} = \frac{\xi_w}{\rho_w},$$

e dalle (IV\*) stesse,

$$f^2(u) \cos \sigma \cdot K \frac{\xi_w}{\rho_w} = \left\{ \sin \sigma \frac{\partial \varphi}{\partial w} + (1 - \sin \sigma) K \right\} (\alpha \cos \varphi + \xi \sin \varphi)$$

colle analoghe. Queste si risolvono nelle due

$$(20) \quad \xi_w = \varepsilon (\alpha \cos \varphi + \xi \sin \varphi), \text{ con } \varepsilon = \pm 1,$$

$$(21) \quad \frac{1}{\rho_w} = \frac{\varepsilon}{f^2(u)} \left\{ \frac{\operatorname{tg} \sigma}{K} \frac{\partial \varphi}{\partial w} + \frac{1 - \sin \sigma}{\cos \sigma} \right\}.$$

(<sup>1</sup>) Ciò equivale a prendere  $w$  proporzionale all'arco della traiettoria  $u = 0, v = 0$ .

Dalle (19), (20) risulta ora

$$(22) \quad \lambda_w = \varepsilon \{ \cos \sigma \operatorname{sen} \varphi \alpha - \cos \sigma \cos \varphi \xi + \operatorname{sen} \sigma \lambda \},$$

e derivando nuovamente rapporto a  $w$

$$(21^*) \quad \frac{1}{T_w} = \frac{1}{f^2(u)} \left( \frac{1}{K} \frac{\partial \varphi}{\partial w} - 1 \right).$$

Paragonando le (21), (21\*), si vede che fra  $\frac{1}{\varrho_w}$ ,  $\frac{1}{T_w}$  sussiste la relazione lineare

$$(23) \quad \frac{\varepsilon \cos \sigma}{\varrho_w} - \frac{\operatorname{sen} \sigma}{T_w} = \frac{1}{f^2(u)},$$

onde le traiettorie ( $w$ ) sono in effetto curve di Bertrand. Di più si vede che la famiglia a cui la curva di Bertrand appartiene resta la stessa lungo un'asintotica  $u = \text{cost}$ , ma varia in generale, da un'asintotica all'altra.

Si osservi ora che le formole (12)

$$x' = x + f^2(u) \cos \sigma (\alpha \cos \varphi + \xi \operatorname{sen} \varphi),$$

ove si faccia  $w = \text{cost}$ , definiscono una superficie  $S'$  trasformata asintotica della  $S$ , e facilmente si proverebbe che queste  $\infty^1$  superficie trasformate  $S'$  formano, alla loro volta, un nuovo sistema  $\Omega_k(S')$ , che diciamo il *coniugato* del primitivo  $\Omega_k(S)$ . Se le precedenti si scrivono sotto la forma

$$x' = x + \varepsilon f^2(u) \cos \sigma \xi_w,$$

ne segue che le traiettorie ( $w$ ) in  $\Omega_k(S')$  hanno comuni le normali principali con quelle del primitivo  $\Omega_k(S)$ , e sono quindi le loro curve di Bertrand coniugate.

Le proprietà ora osservate sono un'evidente generalizzazione di quelle stabilite in un precedente mio lavoro <sup>(1)</sup> pei sistemi  $\Omega_\sigma$  di superficie pseudo-sferiche, i quali si ottengono come caso particolare supponendo costante  $f(u)$ , indi  $\sigma$ . Così pure le altre proprietà dei sistemi  $\Omega_\sigma$  trovano qui una corrispondente generalizzazione, facile ad osservarsi.

<sup>(1)</sup> *Sistemi obliqui di Weingarten*, Annali di matematica, ser. 3<sup>a</sup>, tom. XIX (1912).





I. — CHIUSURA.

( $1, \eta_1, \eta_2, \dots, \eta_i = \text{serie decrescente}; \zeta_m > 1$ ).

E chiaro dalla 1<sup>a</sup> (XII) che:

se si abbia  $2\varrho \leq 1 + \zeta_m$  sarà  $\zeta_m \leq \zeta_1$  e quindi possiamo trarre le conclusioni seguenti (ved. fig. IV):

Fig. IV.<sup>a</sup>

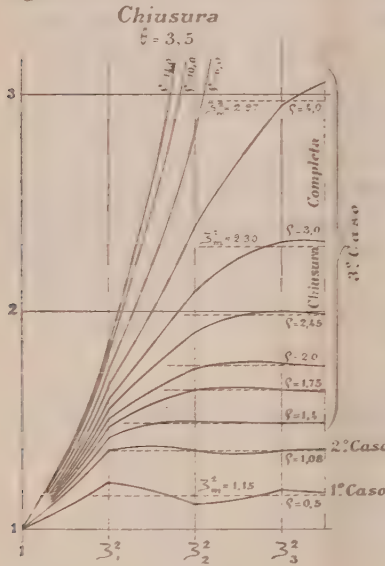
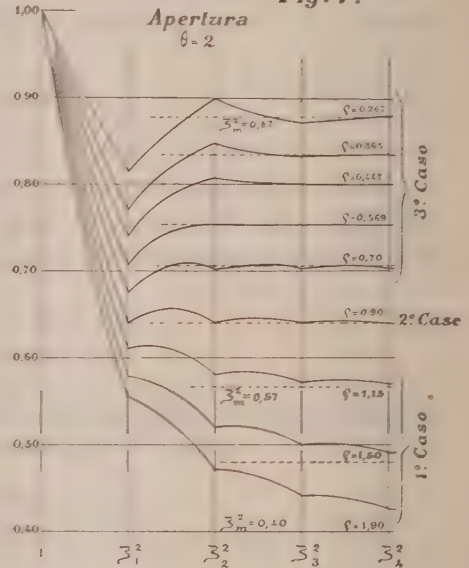


Fig. V.<sup>a</sup>



1° Caso:  $2\varrho < 1 + \zeta_m$  ,  $\zeta_m < \zeta_1$ .

È in questo caso facile dedurre dalle (XII) che le successive  $\zeta_i$  sono alternativamente  $\leq \zeta_m$  e precisamente:

$$\zeta_1 > \zeta_2 > \zeta_3 > \dots > \zeta_m$$

$$\zeta_2 < \zeta_4 < \zeta_6 < \dots < \zeta_m$$

onde i successivi carichi di ritmo intero  $\zeta_i^2$  sono oscillatoriamente assintotici al valore limite  $\zeta_m^2$ .

2° Caso:  $2\varrho = 1 + \zeta_m$  ,  $\zeta_m = \zeta_1$ .

Si deduce ovviamente dalle (9) che in questo caso

$$\zeta_1 = \zeta_2 = \zeta_3 = \dots = \zeta_m$$

e cioè i carichi di ritmo intero sono tutti eguali al valore limite.

3° Caso:  $2\rho > 1 + \zeta_m$  ,  $\zeta_m > \zeta_1$ .

Si deduce facilmente dalle (XII) che in questo caso le successive  $\zeta_2, \zeta_3, \zeta_4, \dots$  ecc., si mantengono pure  $< \zeta_m$  fino a che i numeratori delle successive (XII) si mantengono  $> 0$ , ma ove pel diminuire delle successive  $\eta_i$  si verifichi la condizione:

$$2\rho\eta_i < \zeta_i + \zeta_m$$

in tal caso le successive  $\zeta_{i+1}, \zeta_{i+2}, \dots$  ecc. risultano alternativamente  $\leq \zeta_m$  come nel 1° caso, mentre se fosse:

$$2\rho\eta_i = \zeta_i + \zeta_m$$

si avrebbe:

$$\zeta_{i+1} = \zeta_{i+2} = \dots = \zeta_m$$

come nel 2° caso.

Ma se nessuna delle due condizioni si verifica ed i numeratori delle successive (XII) si mantengono  $> 0$  fino all'ultimo istante di ritmo intero che precede la chiusura completa in tal caso tutti i successivi carichi restano inferiori al valore limite  $\zeta_m^2$ .

Il carico massimo di ritmo intero in chiusura risulta dunque:

nel 1° caso: il carico di colpo diretto  $\zeta_1^2$ ,

• 2° • il carico limite  $\zeta_m^2$ ,

• 3° • un carico di contraccollo assai poco diverso da  $\zeta_m^2$ , ovvero il carico che ha luogo nell'istante della chiusura completa, inferiore a  $\zeta_m^2$ .

La legge del carico in chiusura può dunque avere i diversi andamenti rappresentati nei diagrammi della fig. IV — cioè che mostra come dovessero riuscire sterili i tentativi di costringere la definizione di simili fenomeni, e le leggi dei loro valori massimi nell'ambito di una formola unica.

*Sinossi cartesiana.* — Interpretando le condizioni analitiche suesposte nel campo di una sinossi cartesiana in  $\rho$  e  $\theta$  (ved. Nota I, § 5) è facile vedere che le equazioni che si ottengono eguagliando a zero i numeratori delle (XII) individuano delle linee  $s_i$  luoghi di punti rappresentativi di tubazioni per le quali si verifica la condizione:

$$\zeta_i = \zeta_{i+1} = \dots = \zeta_m$$

e che separano il campo sinottico in zone di tubazioni alle quali competono le diverse leggi di cui il diagramma fig. IV.

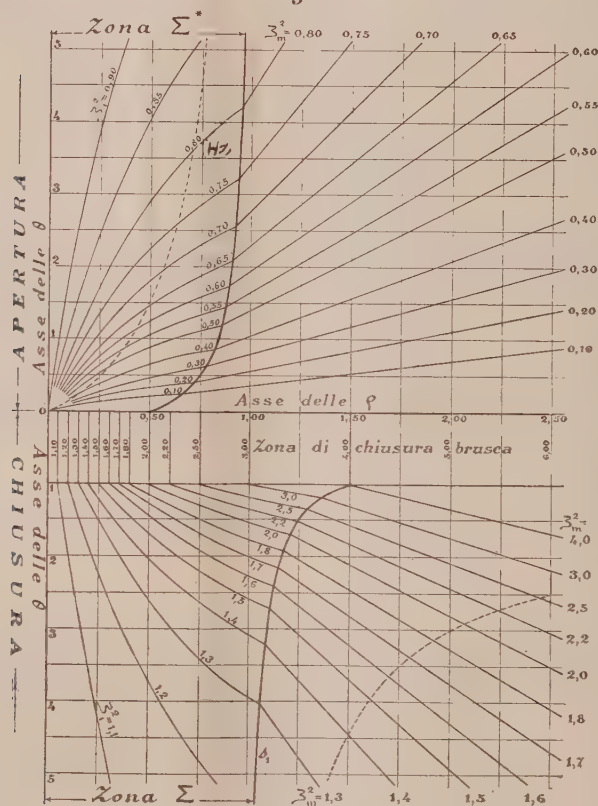
Questi luoghi  $s_i$  sono rami ad andamento iperbolico aventi per asintoto verticale comune la  $\rho = 1$  ed inoltre ciascuno per asintoto orizzontale la

$e = i - 0,5$ . La prima e più interessante di esse e cioè la  $s_1$  di cui l'equazione:  $2e = 1 + \zeta_m$ , sostituendo  $\zeta_m$  da (XI) diventa:

$$(XIII) \quad e = \frac{4\vartheta - 1}{4\vartheta - 2}$$

non è altro che il ramo di iperbole equilatera (assintoti  $e = 1$ ,  $\vartheta = 0,5$ )

Fig. VI.<sup>a</sup>



segnato nel quadrante inferiore della figura VI che dà la sinossi cartesiana delle tubazioni manovrate in chiusura.

La zona  $\Sigma$  compresa fra l'asse  $\vartheta$  e il ramo d'iperbole  $s_1$  fino a  $\vartheta = 1$  è dunque la zona comprensiva delle tubazioni per le quali il carico massimo di ritmo intero in chiusura è il carico di colpo diretto, e come risulta dall'abaco delle  $e$  (ved. Nota I, § 3, fig. 1<sup>a</sup>) simili tubazioni sono quelle relative ad alte ed altissime cadute.

Il resto del quadrante sinottico inferiore a destra di  $s_1$  è invece comprensivo di tubazioni per le quali giusta le osservazioni precedenti si può assumere  $\zeta_m^2$  come espressione del carico massimo in chiusura.

La fig. VI ci dà anche un abaco dei carichi massimi in chiusura abbastanza approssimato (in quanto si può in generale e con una certa approssimazione ammettere che i massimi abbiano luogo negli istanti di ritmo intero, ved. Nota 1<sup>a</sup>, § 4) mediante il tracciamento delle curve luoghi di tubazioni per le quali il carico di colpo diretto  $\zeta_1^2$  e il carico limite  $\zeta_m^2$  hanno determinati valori. Il quadrante sinottico deve all'uopo suddividersi in tre zone e cioè:

1°) *Zona di chiusura brusca.*

Quando sia  $\vartheta \leq 1$  e cioè la chiusura completa effettuata in fase di colpo diretto, il carico raggiunge al termine della manovra (e conserva per il resto della fase) il valore che si ha ponendo nella 1<sup>a</sup> (9)  $\tau_1 = 0$  e cioè:

$$(XIV) \quad \zeta_1^2 = 1 + 2\varrho$$

che io indico come *carico di chiusura brusca*.

Nella zona orizzontale  $0 < \vartheta < 1$  (zona di chiusura brusca) i luoghi di tubazioni per le quali il carico in-chiusura aggiunge dati valori massimi sono dunque dei segmenti rettilinei verticali (fig. VI).

2°) *Zona del colpo diretto.*

Nella zona  $\Sigma$  a sinistra della  $s_1$  e cioè nella zona di tubazioni aventi caratteristica inferiore al valore (XIII) il carico massimo di ritmo intero in chiusura è come vedemmo il carico di colpo diretto  $\zeta_1^2$ , ed i luoghi delle tubazioni per le quali detto carico ha dati valori sono ovviamente i luoghi individuati dalla 1<sup>a</sup> (9) ponendovi:

$$\tau_1 = 1 - \frac{1}{\vartheta} \quad \zeta_1 = \text{cost}$$

e cioè:

$$(XV) \quad \varrho = \frac{\zeta_1^2 - 1}{2} \cdot \frac{\vartheta}{\zeta_1 - (\zeta_1 - 1)\vartheta}$$

che nel quadrante sinottico rappresenta i rami di un fascio di iperboli equilateri passanti per l'origine quali sono segnate nella fig. VI (quadrante inferiore).

3°) *Zona del carico-limite.*

Nella zona angolare illimitata a destra di  $s_1$  il carico massimo risulta, come abbiamo veduto, poco diverso da  $\zeta_m^2$  ovvero inferiore ad esso onde per gli scopi tecnici la zona è sufficientemente illustrata col tracciamento dei

luoghi di tubazioni per le quali  $\zeta_m^2$  ha determinati valori luoghi che per la (XI) risultano individuati da:

$$(XVI) \quad \frac{q}{\mathcal{J}} = \zeta_m - \zeta_m^{-1}$$

equazione del fascio di rette passanti per l'origine tracciato nel quadrante inferiore della fig. VI.

## II. — APERTURA.

(1,  $\eta_1, \eta_2, \dots \eta_i$  = serie crescente;  $\zeta_m < 1$ ).

È chiaro dalla 1<sup>a</sup> (XII) che se si abbia:

$$2q \geq 1 + \zeta_m \quad \text{sarà:} \quad \zeta_m \leq \zeta_1$$

e quindi si può concludere (fig. V):

$$1^o \text{ Caso: } 2q > 1 + \zeta_m, \quad \zeta_m < \zeta_1.$$

Essendo le  $\eta_i$  crescenti i numeratori dei primi membri delle successive (XII) sono tutti  $> 0$  e quindi:

$$\zeta_1 > \zeta_2 > \zeta_3 > \dots > \zeta_m$$

e la serie decrescente dei carichi è semplicemente assintotica al valore limite.

$$2^o \text{ Caso: } 2q = 1 + \zeta_m, \quad \zeta_m < \zeta_1$$

onde

$$\zeta_1 = \zeta_2 = \zeta_3 = \dots = \zeta_m.$$

$$3^o \text{ Caso: } 2\zeta < 1 + \zeta_m, \quad \zeta_m > \zeta_1.$$

Convieni distinguere diverse ipotesi:

$\alpha$ ) Se il numeratore della 2<sup>a</sup> (XII) e di conseguenza anche i successivi sono  $> 0$  si ha:  $\zeta_1 < \zeta_2 < \dots < \zeta_m$  e la serie dei carichi di ritmo intero è semplicemente assintotica al valore limite ma il diagramma del carico è configurato ad archi concavi in basso di cui ciascuno taglia la orizzontale di ordinata  $= \zeta_m^2$  (ved. fig. V  $q = 0,70$ ).

$\beta$ ) Se un certo numero di numeratori delle (XII) si mantengano  $< 0$  finchè uno di essi e i successivi diventano  $\geq 0$  in tal caso un corrispondente numero di carichi risultano alternativamente  $\leq \zeta_m^2$ , mentre i successivi sono tutti  $= 0$  tutti  $> 0$  tutti  $< \zeta_m^2$  (fig. V).

*Sinossi cartesiana.* -- Interpretando le condizioni analitiche suesposte nel campo della sinossi cartesiana in  $q$  e  $\mathcal{J}$ , è chiaro che le equazioni che si ottengono eguagliando a zero i numeratori delle (XII) rappresentano i

rami  $s_i^*$  delle curve  $s_i$  precedentemente descritte (manovre di chiusura) situati nel quadrante  $(\varrho, \vartheta)$  per cui le  $\vartheta$  hanno segno contrario a quello loro attribuito per la chiusura (quadrante superiore, fig. VI).

La prima e più importante di esse e cioè la  $s_1^*$ , giusta l'equazione:

$$(XIII)^{bis} \quad \varrho = \frac{4\vartheta + 1}{4\vartheta + 2}$$

non è che il ramo superiore della iperbole equilatera (XIII) che incontra  $\vartheta = 0$  nel punto  $\varrho = 0,5$ , ed ha per assintoto  $\varrho = 1$ . Le successive  $s_2^*, s_3^* \dots s_i^*$  passano invece tutte per l'origine e sono distribuite nella zona  $\Sigma^*$  fra la  $s_1^*$  e l'asse  $\vartheta$ , zona in cui la depressione massima o carico minimo di apertura è quella di colpo diretto. I luoghi di tubazioni di  $\Sigma^*$  per le quali detto carico minimo ha un determinato valore sono dati dal fascio delle:

$$(XV)^{bis} \quad \varrho = \frac{1 - \zeta_1^2}{2} \cdot \frac{\vartheta}{\zeta_1 - (1 - \zeta_1) \vartheta}$$

e cioè delle iperboli equilatera passanti per l'origine rappresentato nella fig. VI (quadrante superiore); mentre nella zona illimitata a destra di  $s_1^*$  il carico minimo in apertura può ritenersi poco diverso da  $\zeta_m^2$  ed i luoghi pei quali detto carico ha un determinato valore sono costituiti dal fascio di rette

$$(XVI)^{bis} \quad \frac{\varrho}{\vartheta} = \zeta_m^{-1} - \zeta_m.$$

Il caso di apertura per messa in funzione di tubazioni inizialmente chiuse per le quali  $\varrho = 0$  esige investigazioni speciali.

Ed infine lo studio dei carichi di ritmo intercalare sia di chiusura che di apertura può farsi differenziando le (9) ed investigando le leggi dei valori delle  $\zeta_i$  e loro coefficienti differenziali nell'ambito di ogni singola fase.

#### DIAGRAMMI CIRCOLARI DELLE SERIE CONCATENATE.

Le leggi del carico di chiusura e apertura possono esplorarsi anche col metodo grafico dei diagrammi circolari di cui al § 6, Nota I) i quali nel caso di manovra con legge lineare sono caratterizzati dalla proprietà che:

A) per la chiusura (fig. VII) i centri  $C_1, C_2 \dots C_i$  dei cerchi  $\gamma_1, \gamma_2 \dots \gamma_i$  sono situati su una retta a  $45^\circ$  cogli assi passante al disopra dell'origine, mentre i cerchi stessi passano tutti per uno stesso punto  $M$  della bisettrice degli assi, di cui le coordinate danno il valore limite  $\zeta_m$  di chiusura;



Per quanto riguarda il calorimetro a ghiaccio devo dire subito che ho riscontrato come il Precht aveva già impiegato prima di me l'artificio che io avevo proposto, e ciò nella occasione di alcune ricerche sopra l'energia irraggiata dal radio pubblicata nella Nota *Strahlungsenergie von Radium* inserita negli *Annalen der Physik*, 1905; questa circostanza mi era sfuggita in causa del titolo della Nota e devo la indicazione di essa alla cortesia di un collega.

Premesso questo per stabilire la giusta priorità del Precht, credo opportuno di rendere noto come impiegando l'acetolo anzichè l'acqua per riempire il corpo calorimetrico, io abbia ottenuto degli eccellenti risultati; questa sostanza fonde a  $21^{\circ},55$ ; il riempimento con essa del calorimetro non presenta difficoltà speciali; il suo disareamento si ottiene riducendo la pressione e riscaldando il tubo di reazione con una spirulina di nichel percorso dalla corrente.

Il calorimetro fu immerso in un termostato riscaldato elettricamente e regolato mediante un termoregolatore a toluolo di grande sensibilità; era provveduto per una energica agitazione del termostato cosicchè la regolazione della temperatura si raggiungeva con oscillazioni inferiori al centesimo di grado.

L'esatto aggiustamento della temperatura del termostato si effettuava alla maniera seguente: si aggiustava dapprima per una temperatura prossima a quella di fusione dell'acetolo e si osservava l'andamento della colonna di mercurio nel capillare; se questa si ritirava indicando un processo di solidificazione, allora si aggiustava il termostato per una temperatura superiore di qualche decimo; si lasciava in riposo per più di un'ora dopo di che si osservava nuovamente l'andamento della colonna di mercurio nel capillare; era facile allora trovare per interpolazione la temperatura esatta alla quale il menisco rimane fermo nel capillare; temperatura che è anche quella di congelamento dell'acetolo che riempie il corpo calorimetrico.

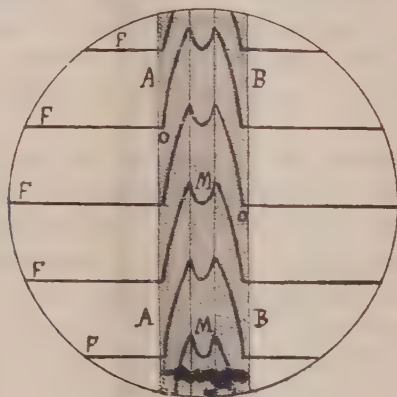
Il calorimetro ad acetolo è molto sensibile: una piccola caloria corrisponde a 0,0345 grammi di mercurio mentre nel caso del ghiaccio essa corrisponde solo a 0,0154 grammi.

Una determinazione di equivalente in acqua di un blocchetto di rame elettrolitico di 40,8 grammi ha dato tra  $0^{\circ}$  e  $21^{\circ},55$ . 3,78 gr. e tra  $21^{\circ},55$  e  $34^{\circ},9$  (vapori di etere) 3,81 gr.; siccome il calore specifico del rame va leggermente aumentando con la temperatura il risultato ottenuto mostra come accontentandosi di fare determinazioni non troppo rapide (le precedenti durarono più di un'ora e mezzo) il calorimetro ad acetolo può adoperarsi tanto per reazioni esotermiche come per quelle endotermiche.

Non ho poi riscontrato durante questo tempo per cui ho adoperato il calorimetro ad acetolo dei disturbi dipendenti dalla trasformazione che esso subisce per effetto della luce; il passaggio a fotoacetolo avviene infatti in maniera assai lenta e sotto l'azione diretta dei saggi solari; ed in un mese circa non è stata da me sensibilmente avvertita.

Fisica. — *Sulla birifrangenza della sostanza corticale dei peli animali.* Nota I di A. POCHETTINO, presentata dal Socio P. BLASERNA.

1. È noto da tempo che i peli animali presentano fenomeni di birifrangenza <sup>(1)</sup>, ma non conosco alcuna ricerca quantitativa, nè una spiegazione plausibile di questa birifrangenza. Nella presente Nota riferisco alcune osservazioni in argomento, compiute con un microscopio Leitz, modello MI, munito di compensatore di Babinet (ogni divisione del tamburo corrisponde



a una differenza di cammino di 1 950 di  $\lambda = 0,005893$ ); gli ingrandimenti usati furono, secondo i casi, di 16. 60. 200 volte. Osservato al microscopio a polarizzazione, il pelo animale si comporta come una sostanza uniasse *positiva* coll'asse ottico parallelo all'asse longitudinale del pelo stesso; però nel pelo propriamente detto la birifrangenza si ha solo nella sostanza corticale; nè cuticola, nè midollo presentano birifrangenza di sorta.

2. Se si esamina, per es., un capello umano, trattato con un liquido chiarificante (glicerina ecc.), al microscopio munito di nicol polarizzatore e di compensatore di Babinet, si osserva che in corrispondenza allo strato corticale lo spostamento delle frange va crescendo da zero ad un massimo corrispondente all'orlo del midollo, e poi diminuisce in corrispondenza di quest'ultimo. L'aspetto del campo del microscopio è reso abbastanza bene dalla figura schematica qui annessa, calcolata ammettendo che la birifrangenza sia pro-

(<sup>1</sup>) Vedi Ebner V., *Unters. über die Urs. d. Anis. org. Substanzen.* W. Engelmann, Leipzig, 1882. — Panebianco R., *Studio ottico-cristallografico della cheratina.* Padova, 1896.

porzionale allo spessore di sostanza corticale attraversata dalla luce; in essa,  $F$  rappresentano le frange date dal compensatore,  $AB$  l'immagine del capello,  $O$  ed  $M$  le regioni corrispondenti alla cuticola e al midollo.

3. La birifrangenza specifica (riferita allo spessore di 1 mm.) della sostanza corticale non è una costante: è diversa da pelo a pelo; per uno stesso pelo varia da punto a punto, e per uno stesso punto varia col variare della temperatura e dello stato igrometrico. Se però si osservano molti campioni cercando di fare le misure in posizioni corrispondenti (per es. verso la metà della lunghezza del pelo) e nelle stesse condizioni di temperatura e di umidità, si constata che minore è il diametro del pelo e più grande è la birifrangenza specifica. Ecco una tabella riassuntive il risultato di tutte le osservazioni (circa 800) fatte su capelli umani non sottoposti a trattamento di sorta, alla temperatura di 15° e con una umidità relativa di circa 60 %.

La birifrangenza specifica  $\Delta$  è espressa in lunghezze d'onde ( $\lambda_0 = 1$ ):

|                   |       |       |       |       |       |        |         |         |
|-------------------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|---------|---------|
| Diametro in $\mu$ | 45-55 | 55-65 | 65-75 | 75-85 | 85-95 | 95-105 | 105-115 | 115-125 |
| $\Delta$          | 18,66 | 16,04 | 14,23 | 13,34 | 11,62 | 10,03  | 9,12    | 8,84    |

4. La birifrangenza  $\Delta$  non è costante per tutta la lunghezza del pelo: essa ha un massimo verso la metà. Ecco alcuni esempi:

PELO LUNGO MM. 7,5

|                         |       |       |       |       |       |       |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Distanza da base: mm.   | 0,5   | 2     | 4     | 5     | 6     | 7     |
| Diametro in $\mu$ . . . | 45,9  | 44,3  | 42,1  | 38,6  | 39    | 37,8  |
| $\Delta$ . . . . .      | 18,16 | 20,24 | 22,67 | 19,64 | 16,19 | 15,73 |

PELO LUNGO MM. 9.

|                         |       |       |       |       |       |       |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Distanza da base: mm.   | 0,5   | 2     | 3     | 5     | 7     | 8,5   |
| Diametro in $\mu$ . . . | 67    | 66,7  | 66,2  | 62,4  | 60,1  | 60,1  |
| $\Delta$ . . . . .      | 14,92 | 16,58 | 18,02 | 18,06 | 17,59 | 17,55 |

CAPELLO LUNGO CM. 18.

|                         |       |       |       |       |       |       |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Distanza da punta: cm.  | 0,2   | 5     | 9     | 13    | 17    | 17,8  |
| Diametro in $\mu$ . . . | 13,6  | 45,9  | 49,3  | 68    | 69,7  | 71,4  |
| $\Delta$ . . . . .      | 14,86 | 17,08 | 18,31 | 12,26 | 12,03 | 11,92 |

CAPELLO LUNGO CM. 30.

|                         |       |       |       |       |       |       |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Distanza da punta: cm.  | 1     | 6     | 12    | 18    | 24    | 29,5  |
| Diametro in $\mu$ . . . | 83,7  | 82,6  | 70,2  | 81,0  | 75,6  | 91,8  |
| $\Delta$ . . . . .      | 12,65 | 13,00 | 16,26 | 14,57 | 14,93 | 11,39 |

5. Aumentando la temperatura, il diametro del pelo diminuisce: in corrispondenza  $\Delta$  aumenta. Riporto qui alcune osservazioni su capelli umani <sup>(1)</sup>:

|                       | I     |       |  | II    |       |       |       | III   |       |       | IV    |       |       |
|-----------------------|-------|-------|--|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Temperatura . . .     | 13°   | 38°   |  | 13,5  | 25°   | 30°   | 35°   | 15°   | 27°   | 36°   | 12°   | 35°   | 41°   |
| Diametro in $\mu$ . . | 96    | 82,9  |  | 40    | 37,6  | 37    | 36    | 65    | 60,8  | 57,9  | 68    | 59,9  | 57,7  |
| $\Delta$ . . . . .    | 11,09 | 12,91 |  | 22,27 | 24,83 | 28,66 | 30,88 | 16,25 | 18,24 | 22,54 | 16,59 | 20,12 | 21,89 |

6. Coll'imbibizione in liquidi diversi, non agenti chimicamente sulla cheratina, la birifrangenza del pelo varia, ma varia insieme anche il diametro di esso pelo, di modo che non fu possibile trovare una corrispondenza fra l'indice di rifrazione del liquido imbevante e la variazione osservata nella  $\Delta$ . Vennero usati liquidi di diverso indice: acqua, alcool etilico, etere, acido acetico, formolo, glicerina, xilolo, olio di garofano e di cedro, bromuro di naftalina e joduro di metilene, poi soluzioni di permanganato potassico, cloruro ferrico, acido cromico, sublimato corrosivo, acido tannico ecc. L'azione di questi liquidi sia sul diametro del pelo, sia sulla sua birifrangenza specifica  $\Delta$  è assai diversa e dipende variamente, secondo il liquido, dalla durata dell'imbibizione; si osservò però sempre che, *in qualunque caso, ad una diminuzione del diametro del pelo corrisponde un aumento della birifrangenza specifica* e che tanto più marcata è la diminuzione di quello, tanto più notevole è l'aumento di questa.

7. Fra i liquidi agenti chimicamente sulla cheratina, vennero studiati la  $H_2O_2$  (\* peridrola \* di Merk) e le soluzioni di potassa non molto diluite. La  $H_2O_2$  <sup>(2)</sup> ossida la cheratina; tuttavia tanto il diametro del pelo, quanto la birifrangenza anche per un trattamento non prolungato, non variano molto: dapprima si ha un leggero aumento del diametro e un aumento della birifrangenza (aumento simultaneo che non si nota mai nel caso di liquidi non agenti chimicamente); dopo parecchie ore, pur rimanendo il diametro quasi lo stesso, la birifrangenza diminuisce. Per es. un capello umano aveva in un suo punto un diametro  $d = 81,3 \mu$  e una birifrangenza specifica  $\Delta = 9,64$ ; immerso nella  $H_2O_2$ ,  $d = 85,7$  e  $\Delta = 9,96$ ; dopo tre ore  $d = 85 \mu$  e  $\Delta = 8,66$ ; la piccolezza dell'aumento di  $\Delta$  che segue subito l'immersione in  $H_2O_2$  potrebbe far dubitare della sua realtà, ma il suo verificarsi in tutte le esperienze eseguite toglie ogni dubbio.

L'immersione in una soluzione di KOH provoca una forte diminuzione della birifrangenza, diminuzione che è tanto più rapida quanto più concen-

<sup>(1)</sup> Da queste quattro serie di misure, ammettendo pel diametro la relazione  $d_t = d_0(1 - \alpha t)$ , si ottiene per il coefficiente di contrazione termica  $\alpha$  il valore:  $\alpha = 0,0053$  circa.

<sup>(2)</sup> Cohnheim, *Chemie der Eiweisskörper*, pag. 53.

trata è la soluzione usata. A questa diminuzione di  $\Delta$  corrisponde un notevole aumento del diametro del pelo. Si potrebbe pensare che la diminuzione di  $\Delta$  dipenda dall'azione chimica della KOH sulla cheratina; ciò non è: infatti se, dopo l'immersione nella soluzione, il pelo viene lavato in acqua e poi essiccato nel vuoto su  $H_2SO_4$ , il diametro si riduce grandemente e la  $\Delta$  cresce senza però raggiungere il valore iniziale. Ecco alcuni esempi riferentisi a capelli umani trattati con una soluzione normale di KOH, poi lavati in  $H_2O$  e infine essiccati:

|     | Condizioni iniziali |          | Durata<br>del trattamento | Condizioni dopo trattamento |          | Condizioni dopo trattamento |          |
|-----|---------------------|----------|---------------------------|-----------------------------|----------|-----------------------------|----------|
|     | diametro<br>$\mu$   | $\Delta$ |                           | diametro<br>$\mu$           | $\Delta$ | diametro<br>$\mu$           | $\Delta$ |
| I   | 68                  | 15,22    | 20'                       | 133,6                       | 5,42     | 71,4                        | 12,15    |
| II  | 90                  | 11,78    | 40'                       | 125,8                       | 6,17     | 93,5                        | 10,66    |
| III | 76,5                | 14,41    | 60'                       | 115                         | 7,22     | 76,5                        | 11,13    |
| IV  | 106,4               | 9,75     | 4 ore                     | 180,9                       | 3,74     | 118,9                       | 6,17     |

Un effetto più marcato si ha trattando il pelo con  $HNO_3$ : dopo circa 60',  $\Delta$  è ridotta a zero, e il diametro viene quasi raddoppiato. Anche in questo caso, lavando il preparato in acqua e poi essiccandolo,  $\Delta$  ricompare e in corrispondenza il diametro diminuisce. Anzi, come mostrano gli esempi seguenti, non occorre neppure essiccare nel vuoto e su  $H_2SO_4$  per ottenere il ricomparsire della birifrangenza, basta asciugare con carta bibula:

|                                              |            | I           | II    | III   | IV    | V     | VI    |
|----------------------------------------------|------------|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Condizioni iniziali . . .                    | $d =$      | 102,6 $\mu$ | 112   | 124,2 | 121,5 | 122,3 | 89,1  |
|                                              | $\Delta =$ | 9,87        | 8,69  | 8,87  | 8,95  | 8,45  | 11,62 |
| Dopo trattamento con<br>$HNO_3$ . . . . .    | $d =$      | 216 $\mu$   | 221,4 | 232,2 | 221,4 | 248,4 | 140,4 |
|                                              | $\Delta =$ | 0           | 0     | 0     | 0     | 0     | 0     |
| Dopo asciugati con carta<br>bibula . . . . . | $d =$      | 189 $\mu$   | 183,6 | 194,4 | 189   | 172,8 | 118,8 |
|                                              | $\Delta =$ | 1,18        | 1,33  | 1,14  | 0,63  | 0,85  | 3,14  |

L'ultimo campione, lavato in acqua e poi essiccato, dà  $d = 105,3 \mu$ ,  $\Delta = 4,91$ ; rimesso in  $HNO_3$ :  $d = 153,9 \mu$ ,  $\Delta = 0$ ; lavato in  $H_2O$ :  $d = 118,3 \mu$ ,  $\Delta = 2,55$ ; essiccato di nuovo:  $d = 97,2 \mu$ ,  $\Delta = 4,44$ . Sembra dunque che la birifrangenza del pelo dipenda molto dall'assestamento delle lamelle cheratinizzate costituenti la sostanza corticale, nel senso che qualunque causa tenda ad avvicinarle o a ridurne lo spessore, produce un aumento nella birifrangenza specifica.

8. Occorre spesso di scorgere l'estremità di un pelo. tagliato con un coltello non bene affilato, dissociata in filamenti sottili, ciascuno dei quali è costituito da un aggregato delle cellule cheratinizzate formanti la sostanza corticale; tale estremità presenta una birifrangenza appena apprezzabile. D'altra parte è degno di nota che sezioni di peli parallele all'asse, sottili fino a  $6\mu$ , preparate per l'osservazione ordinaria, conservino, malgrado il trattamento subito (disidratazione, inclusione, sezionamento, lavaggio in xilolo e impregnazione con balsamo del Canadà), la birifrangenza, corrispondente al loro spessore.

9. Tre sono le ragioni possibili della birifrangenza presentata dai peli.

$\alpha$ ) La sostanza corticale (la sola attiva) è di sua natura birifrangente; sia poi questa birifrangenza dovuta alla struttura molecolare della sostanza costituente le cellule cheratinizzate o alla presenza di minutissimi aggregati cristallini: (birifrangenza normale).  $\beta$ ) La sostanza corticale, trovasi in uno stato di deformazione elastica in conseguenza del quale diventa birifrangente: (birifrangenza accidentale).  $\gamma$ ) La sostanza corticale, che può considerarsi come un sistema di strati sovrapposti di due sostanze di indici di rifrazione diversi (aria e lamelle cheratinizzate), si comporta come i mezzi lamellari di Wiener (birifrangenza lamellare).

La prima ipotesi non regge poichè è vero che le soluzioni di KOH a concentrazione superiore al 20 %, che attaccano chimicamente la cheratina, fanno scomparire la birifrangenza, ma questa ricompare subito se dopo aver lavato il preparato in acqua, lo si essicca; e poi la  $H_2O_2$ , che ossida la cheratina, lascia quasi inalterata la birifrangenza della sostanza corticale. D'altra parte come si spiega che, pur essendo la cheratina un albuminoide dotato di grande resistenza ai reagenti chimici (<sup>1</sup>), la birifrangenza della sostanza corticale varia coll'imbibizione di questa con liquidi qualunque? e che la cuticola, che contiene anch'essa cheratina, non è birifrangente? Di più è da ricordare il fatto che se si dissocia un pelo o con  $H_2SO_4$  o con azioni meccaniche, la birifrangenza scompare.

La seconda ipotesi è sostenuta da v. Ebner (loc. cit.), il quale ricondurrebbe la birifrangenza che si osserva in alcuni tessuti animali alle pressioni che si possono sviluppare in essi durante l'accrescimento. Siano poi queste pressioni dovute alle parti elementari in accrescimento o (per esempio durante l'emergenza del pelo) addirittura all'azione di masse più voluminose di tessuto dominate da un accrescimento generale contro altre masse di tessuto con diversa direzione di accrescimento. Ora pressioni di questa natura sembrano poco d'accordo coi criteri oggi dominanti nell'istogenesi, e poi occorre ricordare che: 1°) la birifrangenza del pelo si mantiene inalterata anche in preparati vecchi di parecchie decine di anni; 2°) la birifrangenza specifica

(<sup>1</sup>) Oppenheimer, *Handbuch der Biochemie*, I, pag. 330.

non è massima vicino alla base del pelo. Potrebbe darsi che queste pressioni si sviluppasse anche durante il processo di cheratinizzazione, nel senso che questo cogliesse e fissasse i vari elementi in uno stato di contrazione, ma non si comprenderebbe perchè un pelo, dissociato per l'azione di un alcali o di un acido forte o per un'azione meccanica conveniente, che ha così perduto la sua birifrangenza, può riacquistarne una parte notevole quando venga riassetato mediante lavaggio in acqua ed essiccamento prolungato.

Rimane da discutere la terza ipotesi. Il Wiener ha dimostrato che un corpo a struttura lamellare, risultante di strati alterni di spessori relativi  $\delta_1$  e  $\delta_2$  di due sostanze ad indici di rifrazione diversi  $n_1$  ed  $n_2$ , deve comportarsi come una sostanza uniasse i cui indici di rifrazione principali sono dati da:

$$n_0^2 = \delta_1 n_1^2 + \delta_2 n_2^2 \qquad \frac{1}{n_s^2} = \frac{\delta_1}{n_1^2} + \frac{\delta_2}{n_2^2}$$

Sono note le esperienze di Braun il quale ha scoperto nel Tabaschir <sup>(1)</sup> un corpo isotropo dotato di birifrangenza causa la sua struttura lamellare. Ora la sostanza corticale del pelo è formata da elementi cellulari fusiformi molto allungati ed appiattiti; inoltre il protoplasma di queste cellule contiene delle fibrille che si prolungano da un elemento all'altro: negli interstizi che separano i vari elementi e tra le fibrille che li riuniscono vi è sempre dell'aria. Noi siamo dunque di fronte ad un mezzo a struttura molto irregolare, è vero, ma del tipo lamellare in cui le lamelle sono rappresentate dagli elementi appiattiti e allungati. Vediamo ora quali sono le caratteristiche della birifrangenza lamellare:  $\alpha$ ) la birifrangenza lamellare è indipendente dallo spessore del corpo esaminato; questo non si verifica, come vedemmo (3) nei peli, ma quella indipendenza non può sussistere che nel caso in cui le superfici di discontinuità siano disposte con assoluta regolarità, cosa che non avviene nei peli;  $\beta$ ) variando la differenza fra gli indici di rifrazione delle lamelle componenti il corpo o variando lo spessore relativo di queste deve aversi una variazione nella birifrangenza  $\mathcal{A}$ . Le esperienze riportate mostrano che variando la differenza fra gli indici di rifrazione delle lamelle (aria e cheratina) costituenti la sostanza corticale del pelo e cioè imbevendo questo di vari liquidi si ha una variazione in  $\mathcal{A}$ ; però non si scorge relazione fra la variazione di  $\mathcal{A}$  e l'indice di rifrazione del liquido sostituitosi all'aria. Questo non dimostra che la birifrangenza lamellare sia da escludersi perchè, imbevendo il pelo di un certo liquido, bisognerebbe esser sicuri di non aver alterato per imbibizione, e l'indice di rifrazione delle lamelle solide cheratinose e gli spessori relativi delle lamelle; ora tutto l'insieme delle misure fatte mostra che questa ultima variazione sussiste e

(<sup>1</sup>) Ann. d. Phys. 17, pag. 364, an. 1905.

in grado notevole. Ciò che milita soprattutto a favore dell'ipotesi di una birifrangenza lamellare è il nesso stretto esistente fra il diametro del pelo e il valore della birifrangenza specifica  $\Delta$ ; non solo  $\Delta$  è sempre maggiore per i peli di diametro minore, ma è altresì generale che tutte le cause le quali comunque tendono a diminuire il diametro del pelo producono un aumento nella  $\Delta$  e viceversa. Ora la diminuzione del diametro è verosimilmente prodotta da una diminuzione della distanza separante le varie lamelle cheratinizzate, cioè da una diminuzione per es. di  $\delta_1$ , e questo porta con sé un aumento della birifrangenza.

Unica obiezione grave all'ipotesi di una birifrangenza lamellare è nel fatto che, secondo Wiener, l'indice  $n_o$  di rifrazione del raggio ordinario è sempre maggiore dell'indice  $n_s$  di rifrazione del raggio straordinario quindi la birifrangenza dovrebbe essere *negativa*, mentre nella sostanza corticale del pelo è sempre *positiva*. Bisogna però notare che le formule del Wiener sono dedotte partendo da ipotesi che molto verosimilmente non si verificano nel caso di cui ci occupiamo e delle quali non si può prevedere l'influenza sul risultato.

*Geologia. — Sulla indipendenza delle acque sotterranee dell'Etna dalle precipitazioni atmosferiche* <sup>(1)</sup>. Nota di G. PONTE, presentata dal Corrispondente G. DI STEFANO.

L'Etna per le sue importanti sorgenti d'acqua potabile e minerale, che ha alle sue falde, per la sua posizione e per la natura delle rocce di cui è formato, offre argomenti notevoli allo studio delle acque sotterranee.

È opinione di quanti sin oggi si sono occupati dell'idrologia dell'Etna, che le acque sotterranee del versante orientale del vulcano, sgorganti naturalmente o captate mediante cunicoli, derivino dalle piogge o dalle nevi precipitate sulle sue falde.

Nè poteva prevalere altra idea quando l'antichissima teoria delle acque infiltranti sorta ai tempi di Augusto dalla mente di Marcus Vitruvius Pollio, rievocata nel 1650 dal vasellaio Bernardo Palissy e poco dopo sostenuta dal fisico Mariotte non è stata ancora sradicata dalla mente della maggior parte degli idrologi, alcuni dei quali, anzi, hanno l'opinione, falsa tanto quanto essa è antica, che solo una terza parte dell'acqua precipitante sulla Terra in forma di pioggia, neve, brina e rugiada, penetri nel terreno, mentre il resto ritorni all'aria per effetto dell'evaporazione o raggiunga il mare o il lago per i torrenti.

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia e Vulcanologia dell'Università di Catania.

Recenti ricerche <sup>(1)</sup> hanno dimostrato che dei 122500 chilometri cubici di acqua, che in media precipitano sulla superficie terrestre, non meno dei quattro quinti vengono restituiti all'aria dall'evaporazione.

Così il 20 % dell'acqua piovana penetrerebbe nel sottosuolo dei terreni permeabili ad alimentare le acque sotterranee se altri fattori importanti non concorressero a far variare da luogo a luogo il valore della evaporazione ed a sottrarre altra acqua al terreno.

Un terreno imboschito offre una maggiore superficie evaporante di un terreno ignudo, tanto che quando le piogge sono di breve durata non arrivano nemmeno ad inumidire il suolo; e si pensi ancora che le piante assorbono una grande quantità d'acqua dal terreno, che il Debaue, esprimendola in millimetri di pioggia, ha calcolato da mm. 3,4 a 7 al giorno per i prati e campi di trifoglio e da mm. 0,5 a 0,8 per i boschi di quercia, cioè da mm. 182 a mm. 2550 in un anno; come pure non si trascuri che una buona quantità di acqua serve alla ossidazione e alla idratazione di alcuni minerali del sottosuolo.

D'altro canto le misure pluviometriche fornite dalle stazioni meteorologiche di Catania, di Riposto e dell'Osservatorio Etneo, che limitano il grande quadrante sud-orientale dell'Etna, non possono dare che dei dati approssimati sulla quantità media delle precipitazioni atmosferiche annuali. Questi dati potrebbero avere maggiore valore nella ricerca della origine delle acque sotterranee di questo versante del vulcano, solo quando la quantità di pioggia caduta fosse riferita non solo allo stato dell'atmosfera, ma anche a quello del suolo prima e dopo le precipitazioni. Difatti un vento forte agevola l'evaporazione del terreno bagnato e la pioggia che ne segue deve bastare prima ad inumidire il suolo per poter poi penetrare fino al livello delle acque sotterranee.

Le piogge sull'Etna sono generalmente di breve durata e spesso seguite dal vento asciutto di occidente; quindi la quantità d'acqua che precipita sul versante orientale del vulcano, anche quando risultasse da numerose ed esatte misure pluviometriche, non potrebbe da sola servire come misura dell'acqua che penetra nel sottosuolo.

Neppure il dissolversi della neve ammassatasi durante l'inverno sull'Etna può influire sul regime delle acque sotterranee, poichè l'evaporazione sulla parte elevata della montagna è maggiore di quanto in riva al mare, sia per la minore pressione atmosferica che regna lassù, quanto per il vento asciutto di occidente, che prevalentemente vi spira, e per il calore radiante dei raggi solari, che arrivano più intensi attraverso l'atmosfera limpida di quelle altezze.

<sup>(1)</sup> K. Keilhach, *Lehrbuch der Grundwasser und Quellenkunde*. Berlin, 1912, pp. 88-90.

Ancora non si hanno delle misure esatte della quantità di neve che si ammassa sull'Etna e mancano completamente quelle della quantità che di essa se ne evapora. Tali misure non possono riuscire esatte per la grande variabilità che si ha nella distribuzione della neve sulla montagna ove i venti ne determinano una continua asportazione dai punti più battuti ai più riparati.

Da queste considerazioni si dedurrebbe che fin quando non si avranno delle misure dirette della quantità d'acqua che si crede possa penetrare nel sottosuolo dell'Etna, non si saprà se quella considerevole che sgorga sul versante orientale del vulcano derivi dalla infiltrazione delle precipitazioni atmosferiche o da altre cause. Se non che una osservazione semplice, ma molto decisiva, viene inaspettatamente a portare gran luce su questo interessante problema.

La grande massa di cenere che venne emessa dal cratere centrale dell'Etna durante l'eruzione del settembre 1911 fu in massima parte riversata sul versante sud-orientale del vulcano ed in tale quantità da formare presso il litorale, nei dintorni di Aci Reale, uno strato di circa un centimetro e sulla parte elevata del monte, sul Piano del Lago, uno strato di circa 20 centimetri. In media su tutto questo versante dell'Etna si può calcolare sia caduta tanta cenere da poter formare uno strato uniforme di 5 cm. di potenza. Sopravvenuta la stagione piovosa, le acque torrentizie, che impetnose scendono dalle falde del vulcano verso il mare, lasciarono sul loro corso delle abbondanti efflorescenze saline, le quali son ricomparse sui letti dei torrenti durante tutto l'inverno. Quindi non vi era dubbio che una quantità considerevole di sali solubili doveva contenere la cenere vulcanica del 1911 e difatti dalle ricerche fatte <sup>(1)</sup> è risultato che essa conteneva il 2,4 % di solfato di calcio ed il 0,3 % di cloruro sodico.

Come mostrarono le efflorescenze saline, le acque piovane cadendo sulla cenere disciolsero i sali solubili in essa contenuti; il cloruro di sodio fu certamente il primo ad essere completamente disciolto, mentre il solfato di calcio la cui solubilità è nei rapporti di:

|      |           |           |     |
|------|-----------|-----------|-----|
| 1 p. | in 525 p. | d'acqua a | 0°  |
| 1 "  | " 515 "   | " "       | 5°  |
| 1 "  | " 488 "   | " "       | 18° |

ha impiegato maggior tempo.

Se si tiene presente che in uno strato di cenere di un metro quadrato alto 5 cm. sarebbero occorsi litri 865 d'acqua a 5° <sup>(2)</sup> per disciogliere tutto il  $\text{CaSO}_4$  contenuto, si riconosce che le acque piovane di un anno non pote-

<sup>(1)</sup> G. Ponte, *Sulla cenere vulcanica della eruzione etnea del 1911*. Rendiconti Accad. dei Lincei, Roma, agosto 1912.

<sup>(2)</sup> 50 litri di cenere pesano circa 70 Kg. e contengono gr. 1680 di  $\text{Ca SO}_4$ .

vano bastare ad eliminare tutti i sali contenuti nella cenere e quindi queste acque se avessero alimentato le sorgenti sarebbero arrivate ai fontanili per più anni fortemente selenitose e non più adatte alla alimentazione idrica dei centri abitati di tutto il versante sud-orientale dell'Etna compresa la città di Catania.

Dalle ripetute analisi fatte delle acque di Casalotto, che alimentano anche la città di Catania, e che sgorgano presso Aci Catena ed alla Reitana sono risultate lievissime ed insignificanti oscillazioni nella percentuale dei sali solubili rispetto all'analisi fatta nel 1910 <sup>(1)</sup>, la quale diede gr. 3,27 di SO<sub>3</sub> e gr. 5,36 di Cl in 100 litri d'acqua.

Se dunque le analisi di queste acque dimostrano che non vi è stato alcun aumento nella percentuale di anidride solforica, deve ritenersi come fatto irrefragabile che *le acque piovane precipitate sul versante sud-orientale dell'Etna dal settembre 1911 al febbraio 1913 non hanno alimentato in nessun modo le acque sotterranee.*

Poichè le acque sotterranee tengono in soluzione gli elementi mineralizzanti forniti dalle rocce che esse attraversano non è difficile conoscerne il loro corso. Però le conoscenze geologiche che si hanno dei terreni sui quali poggia l'Etna con i pozzi e cunicoli scavati sul suo versante orientale, specialmente per opera del Marchese di Casalotto, permettono di dare un'idea abbastanza chiara sul percorso delle acque che fluiscono nel sottosuolo del vulcano.

Procedendo dalla bocca verso il fondo dei pozzi s'incontrano delle colate di lava di mediocre potenza da 3 a 6 m. intramezzate da materiali sciolti, che altro non sono se non la crosta frammentaria caratteristica di ogni colata dell'Etna. La massa compatta delle colate è articolata da numerosi clivaggi verticali, alcuni riempiti e cementati da minuti detriti. Dopo circa 6 colate di lava che in tal modo si alternano si arriva, dopo 80 metri circa, al fondo dei pozzi; ivi si rinvengono dei banchi di tufo e di conglomerati vulcanici che fanno da letto e da tetto ad altre colate. Fra questi tufi si rinviene l'acqua sotterranea che circolando fra le anfrattuosità delle colate sgorga qua e là in magnifiche polle.

Il fondo di questi pozzi deve essere molto vicino alle alluvioni quaternarie ed ai depositi pleistocenici, che fanno da letto alla compagine di colate e di banchi di tufo quaquaversali del vulcano, e che compariscono presso Nizzeti, Catira, S. Paolo, Cifali, Motta S. Anastasia e Paternò in forma di una lunga terrazza sollevata circa 350 m. sul livello del mare.

Tali depositi pleistocenici, che restano nascosti sotto la coltre delle lave e dei tufi, nel rimanente versante orientale ricompariscono verso nord-est a

<sup>(1)</sup> G. Grassi, D. Quattrocchi e S. Boccione, *Analisi chimica dell'acqua di Casalotto*. Atti Accad. Gioenia di Catania, serie 5<sup>a</sup>, vol. IV, 1910.

circa 800 m. sul livello del mare presso Piedimonte Etneo. I conglomerati alluvionali che coprono questi terreni contengono ciottoli delle rocce cristalline antiche e dei calcari mesozoici dei monti Peloritani e marne ed arenarie terziarie dei monti di Troina e Cesarò. Ciò dimostra che quando il mare, per il continuo sollevamento della costa si ritirava, lasciando allo scoperto i depositi pleistocenici, su questi dilagavano i torrenti che scendevano dai monti Peloritani e dalle Caronie dirigendosi verso sud. I conglomerati delle Terre Forti ad ovest di Catania offrono il più bello esempio di tali depositi alluvionali.

Nel mentre che tali mutamenti avvenivano nei tempi quaternari, sorgeva l'Etna attraverso i terreni pleistocenici e difatti gli strati superiori dei depositi alluvionali contengono pure ciottoli e detriti basaltici, e gli strati inferiori un deposito di tripoli e molti avanzi fossili di vegetali terrestri.

I cunicoli delle acque di Casalotto attraversano taluni di questi conglomerati a ciottoli vulcanici e tufi con impronte di foglie di alloro e di mirto, identici a quelli della Licatia e del Fasano presso Catania.

In seguito la crescente massa del vulcano determinò uno spostamento in senso inverso dei depositi pleistocenici pendenti verso est, e le acque fluviali che scendevano per l'immensa valle preetnea, furono respinti verso gli attuali corsi del Simeto e dell'Alcantara, mentre le altre acque sotterranee, che circolano nella massa del vulcano, scendono fino alle argille pleistoceniche, cioè fino al letto su cui giacciono i tufi e le colate.

Se fossero tentati dei pozzi ancora più profondi di quelli sin oggi praticati nel versante di Aci, forse, si arriverebbe a toccare il letto impermeabile delle argille pleistoceniche ove, certo, dovrà trovarsi una massa d'acqua maggiore di quella sin ora captata, forse quella che scende alle ricche sorgenti che sgorgano tre chilometri più sotto nella riviera di Aci.

Il De Lorenzo oltre a sostenere <sup>(1)</sup> che tutte le acque che scaturiscono ai piedi dell'Etna derivino dalle precipitazioni atmosferiche, crede ancora che l'acqua infiltrante possa penetrare fino al focolare vulcanico ed eccitarne le eruzioni <sup>(2)</sup>. Lo Stella Starrabba, poi, mettendo in rapporto i dati pluviometrici con le manifestazioni vulcaniche, ha sostenuto l'ipotesi del De Lorenzo <sup>(3)</sup>.

Prescindendo dal fatto che, forse, l'acqua sotterranea non ha alcuna influenza diretta sul vulcanismo <sup>(4)</sup> e che le fumarole di vapor d'acqua sono

<sup>(1)</sup> G. De Lorenzo, *L'Etna*. Bergamo 1907.

<sup>(2)</sup> Id., *Sulla probabile causa dell'attuale attività del Vesuvio e l'influenza dell'acqua atmosferica sull'attività del Vesuvio*. Rend. Accad. Scienze fis. e mat. di Napoli, serie 3<sup>a</sup>, vol. VI, 1900; Id. *La pioggia e il Vesuvio* (nota 2<sup>a</sup>); Ibid., vol. VII, 1901.

<sup>(3)</sup> F. Stella Starrabba, *Sul rapporto esistente fra le precipitazioni atmosferiche annuali e l'attività dei vulcani Vesuvio ed Etna*. Rend. R. Accad. di Scienze Fis. e Mat. fasc. 5 e 6, 1911.

<sup>(4)</sup> A. Brun, *Recherches sur l'exhalaison volcanique*. Paris, 1911.

nei vulcani degli epifenomeni, non si sa comprendere come questa enorme massa d'acqua esalante dal vulcano possa provenire dalle acque piovane quando queste già non arrivano ad alimentare le acque sorgive.

Pertanto escluso che le acque sotterranee del versante sud-orientale dell'Etna provengano dall'infiltrazione delle acque piovane resta a cercare come e donde esse traggano origine; ma tale importante argomento sarà oggetto di altra Nota.

Chimica. — *Idrogenazione dell'acido santoninico* <sup>(1)</sup>. Nota di GUIDO CUSMANO, presentata dal Socio A. ANGELI.

Nel volume 396 dei *Liebig's Annalen*, testè comparso, è annunciata la pubblicazione di un lavoro dei sigg. Wienhaus e von Oettingen sopra l'idrogenazione della santonina. Poichè già da qualche tempo io ho raccolto alcuni fatti sullo stesso argomento, mi affretto a renderli noti sommariamente, desiderando proseguirne lo studio.

Parecchi anni addietro si è provata la riduzione della santonina, ma operando sempre in presenza di acidi, si pervenne al santonone e a prodotti di riduzione della desmotroposantonina. Questa, secondo nuove idee, avrebbe una costituzione differente da quello della sostanza madre. Per cui, allo scopo di ottenere derivati immediati della santonina, ho sottoposto il santoninato di sodio in soluzione acquosa (quindi in un ambiente appena alcalino) alla riduzione con idrogeno in presenza di nero di platino. Ho constatato che, se si impiega una molecola d'idrogeno per una di acido santoninico, una parte di questo addiziona quattro atomi di idrogeno mentre una parte rimane ancora inalterata. Se si impiega un eccesso d'idrogeno, sparisce l'acido santoninico e si forma il prodotto di riduzione suddetto. In questo, l'idrogeno si è legato tutto al carbonio, poichè si può provare la presenza dei gruppi ossigenati originari.

Dalle esperienze di Vavon, il quale ha largamente usato il metodo di riduzione indicato, e da quelle di altri autori risulta che l'addizione dell'idrogeno procede con differente velocità secondo la specie dei doppi legami. Per esempio, nel limonene <sup>(2)</sup> prima si colma il doppio legame estraciclico, poi, molto più lentamente, quello ciclico; anche nel carvone <sup>(3)</sup> prima si satura il doppio legame estraciclico, poi quello ciclico, infine quello carbonilico. Willstätter e King <sup>(4)</sup> hanno osservato che la velocità di riduzione della

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale del R. Istituto di Studi superiori in Firenze.

<sup>(2)</sup> Compt. rend. 152, 1675 [1911].

<sup>(3)</sup> Ibid. 153 pag. 68 [1911].

<sup>(4)</sup> Berichte, 46, 527 [1913].

diidronaftalina e dello stirole diminuisce man mano che procede l'assorbimento dell'idrogeno.

In tali casi, cioè, si separano agevolmente i termini corrispondenti ad ogni addizionione di due at. d'idrogeno. Per l'acido santoninico si passa al secondo termine dell'idrogenazione, prima che l'acido stesso si sia interamente trasformato nel primo termine.

L'idrogenazione mette in evidenza nell'acido santoninico quattro affinità di carbonio, mentre nelle molte reazioni di quel composto (ove si accettuino un'addizione instabile di acido cloridrico e la trasformazione in desmotropo-santonina) se ne rivelano solamente due.

Prima di chiarire questi fatti non si potrà stabilire in quale relazione stia la costituzione del prodotto di riduzione con quella dell'acido santoninico.

*Idrogenazione dell'acido santoninico. Prima esperienza.* — Ho usato santoninato di sodio  $C_{15}H_{19}O_4Na + 3\frac{1}{2}H_2O$  purificato per cristallizzazione dall'acqua. Gr. 15 di esso si sciolgono in cc. 50 di acqua in una bottiglia di circa mezzo litro. si aggiungono gr. 0,5 di nero di platino e fatto il vuoto nel recipiente, si mette in comunicazione con una campana graduata contenente idrogeno. Si agita la soluzione sino a che siano assorbiti cc. 1010 (a 15° e press. normale) di idrogeno, cioè una molecola. Si filtra e si tratta con un leggero eccesso di acido solforico diluito. Precipita una sostanza oleosa, che, però, a poco a poco diviene cristallina. Si scioglie nell'alcool a caldo e si raccolgono volta a volta i depositi cristallini che si formano. Essi mostrano punti di fusione poco netti, da 140° a 150°. Con nuove cristallizzazioni tali punti salgono fra 160° e 170°. Tutte queste frazioni hanno aspetto e comportamento simile a quello della santonina; anzi, quelle a p. di f. più alto ne posseggono la composizione. Solamente, sciolte in potassa alcoolica, invece della caratteristica colorazione rosso carminio, danno una fluorescenza giallo-verde. Però, come si vedrà, sono costituite da santonina appena impura.

Le frazioni più solubili e a più basso punto di fusione, disciolte nell'acqua all'ebollizione, danno ancora santonina impura, e poi, grandi cristalli prismatici incolori, che fondono a 190° circa, con decomposizione, del prodotto di riduzione. Disseccati a 100° sino a peso costante dettero all'analisi:

gr. 0,2407 :  $CO_2$ . gr. 0,5918;  $H_2O$  gr. 0,1929.

|   | Trovato % | Calcolato per $C_{15}H_{24}O_4$ |
|---|-----------|---------------------------------|
| C | 67,05     | 67,12                           |
| H | 8,89      | 9,03                            |

Si è anche separata, in piccola quantità, una sostanza in prismi aciculari fus. circa a 99°, insolubile a freddo nei carbonati, che non ingiallisce alla luce e che con potassa alcoolica dà una fluorescenza verde.

Per controllare i risultati del frazionamento sopra accennato, ho sciolto le singole porzioni in alcool, ho aggiunto un miscuglio di cloridrato di idros-

silammina e carbonato di sodio, riscaldando alla ebollizione per qualche minuto. In tal modo, da tutte le frazioni ho ottenuto in quantità variabili alcune ossime e santonina. Questa, sciolta in potassa alcoolica presentava il colore caratteristico senza fluorescenza.

Da una delle ossime, in aghi splendenti fusibili a  $235^{\circ}$  circa, per idrolisi con acido solforico normale, si ottiene la sopradetta sostanza con p. f.  $99^{\circ}$ , la cui soluzione in potassa dà la fluorescenza verde.

*2<sup>a</sup> Esperienza.* — Si tiene, nelle condizioni indicate, la soluzione di santoninato di sodio in contatto con l'idrogeno sino a che questo non sia più assorbito. Se la soluzione è alquanto concentrata, dopo un certo tempo si rappiglia in una massa cristallina e allora conviene aggiungere acqua per potere continuare ad agitare.

Il prodotto della reazione si precipita dalle soluzioni del suo sale sodico, aggiungendo a poco a poco acido solforico diluito; così si separa in foglioline lucenti, bianche. Il rendimento è quasi teorico; concentrando le acque madri acide si separa una piccola quantità d'un olio incolore. Il prodotto, a differenza della santonina, è assai solubile in etere o in alcool freddi e si scioglie abbastanza in acqua bollente. Fatto cristallizzare lentamente forma grandi cristalli incolori, prismatici; per brusco raffreddamento delle soluzioni acquose sature si deposita in foglioline. Grezzo fonde verso  $178^{\circ}$ , ricristallizzato, verso  $190^{\circ}$  con decomposizione. Dissecato su acido solforico perde notevolmente di peso e raggiunge il peso costante solo dopo essiccamento a  $100^{\circ}$ .

Analisi: gr. 0,2107 :  $\text{CO}_2$  gr. 0,5184,  $\text{H}_2\text{O}$  gr. 0,1717.

|   | Trovato % | Calcolato per $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_4$ |
|---|-----------|------------------------------------------------------|
| C | 67,10     | 67,12                                                |
| H | 9,02      | 9,03                                                 |

Il composto, che chiamerò *acido tetra idrosantoninico*, per riguardo alla sua origine, è identico con quello ottenuto nella prima esperienza. Si scioglie a freddo nei carbonati; con potassa alcoolica non dà colorazione; non possiede il sapore amaro della santonina. Per azione degli acidi perde acqua.

L'acido tetraidrosantoninico si scioglie facilmente in acido cloridrico concentrato. La soluzione si colora in bruno verdastro; lasciata in vaso aperto, assorbendo acqua, deposita grossi cristalli prismatici colorati in verdognolo. Questi cristallizzati da alcool acquoso o da molt'acqua si possono avere incolori e trasparenti e con p. f. a  $88^{\circ}$ . Il composto non si scioglie a freddo nei carbonati. Dalla sua soluzione alcalina ottenuta a caldo, acidificata si separa un acido in cristalli laminari splendenti, i quali poco dopo raccolti fondono a circa  $130^{\circ}$ , ma dopo qualche tempo d'esposizione all'aria acqui-

stano il p. f. dell'acido tetraidrosantoninico. Il medesimo composto a p. f. 88° cristallizza dalla benzina di petrolio in lamine o in prismi che fondono a 102° e che dopo ebollizione con potassa si trasformano nell'acido tetraidrosantoninico. La trasformazione nel composto a p. di f. 102° si può anche avere, facendo bollire l'acido tetraidrosantoninico con soluzione normale di acido solforico; dapprima si ha un olio il quale, poi, lentamente cristallizza.

Riscaldando l'acido tetraidrosantoninico in soluzione alcoolica in presenza della quantità equimolecolare di cloridrato d'idrossilammina e di  $\frac{1}{2}$  mol. di carbonato sodico, dopo qualche minuto si forma un composto il quale cristallizza bene dall'alcool, in cui non è molto solubile, in prismetti incolori, che fondono decomponendosi vivamente a 222°.

Si scioglie a freddo in carbonato di sodio; bollito con acido solforico diluito separa idrossilammina e un olio, il quale lentamente cristallizza in bei prismi fondenti a 102°. Questi mescolati con la sostanza ottenuta per azione degli acidi sull'acido tetraidrosantoninico non ne abbassano il p. f., e dopo soluzione negli alcali, forniscono di nuovo l'acido santoninico idrogenato.

L'ossima suddetta, sciolta in acido acetico forma con acido nitroso un composto fondente a 130°, cristallino che colora in azzurro la soluzione solforica di difenilammina.

Per azione dell'acido solforico concentrato l'ossima stessa si trasforma in una sostanza, la quale cristallizza dall'alcool in tavolette rettangolari trasparenti, che fondono poco nettamente a 235°. La nuova sostanza non si scioglie più a freddo in carbonato di sodio e riduce il liquido di Fehling, dopo idrolisi con gli acidi.

Le due ossime, cui qui si accenna, si trovano anche trattando con idrossilammina il prodotto grezzo dell'idrogenazione, secondo la prima esperienza. Insieme con esse si nota anche una terza ossima in minuti aghi bianchi, che fonde, decomponendosi a 240° solubile in carbonato sodico a freddo. A questa corrisponde un composto che, precipitato con acido solforico dalle soluzioni alcaline, cristallizza in lamine a forma d'esagono regolare e con p. f. poco netto a 160-162°.

**Chimica.** — *Sui sali complessi citrofosfatici.* Nota di A. QUARTAROLI, presentata dal Socio R. NASINI.

Da una serie di ricerche eseguite sulle soluzioni citrofosfatiche <sup>(1)</sup>, il dott. Pratolongo ha tratto varie conclusioni nelle quali nega ogni consistenza ai « tentativi » miei e di vari autori, per dimostrare l'esistenza, in dette soluzioni, di ioni complessi. Se il Pratolongo non fosse stato preoccupato dall'idea di voler sostenere ad ogni costo una tesi da lui espressa la prima volta come conseguenza di un errore materiale <sup>(2)</sup>, non avrebbe certo fatto seguire alle sue recenti esperienze, che pure presentano per sè stesse un certo interesse, delle considerazioni destituite di qualsiasi fondamento.

Detto A. vuole ad ogni costo negare in qualunque caso l'esistenza di ioni complessi nelle soluzioni citrofosfatiche. Il fatto che in soluzione alcalina possono coesistere calcio (o bario) e acido fosforico a concentrazioni notevoli senza che intervenga precipitazione alcuna, a meno di voler negare le più elementari applicazioni chimiche della teoria elettrolitica, dimostra che il calcio, o il residuo fosforico o ambedue entrano a far parte di un ione complesso. Che il calcio possa entrare nell'anione citrico è ormai più che sufficientemente dimostrato; difatti, a tacere di altre esperienze, il Rindell <sup>(3)</sup> ha trovato che soluzioni di carbonato di calcio in citrato ammonico mostrano un abbassamento del punto di congelamento inferiore al prevedibile, che in dette soluzioni per elettrolisi aumenta la concentrazione del calcio nella regione anodica, che l'ossalato ammonico precipita incompletamente il calcio; ciò che evidentemente non spiegasi che colla formazione di ioni complessi.

Ora le soluzioni di fosfato di calcio (o di bario) in citrato ammonico presentano, anche più nettamente, gli stessi fenomeni: precipitazione incompleta del calcio coll'ossalato; abbassamento del punto di congelamento in qualche caso anche più piccolo di quello della soluzione col solo citrato ammonico, come ha trovato lo stesso Pratolongo. Credo non si possa trovare un caso più tipico di formazione di complesso e se l'A. per sue idee particolari crede che le ricerche crioscopiche non consentano neppure una così ovvia deduzione, non si comprende davvero perchè egli le abbia eseguite.

Quanto poi alla mia Nota <sup>(4)</sup> contro la quale specialmente si pronuncia l'A. in poche righe che sembrano altrettanti assiomi, se non per l'evidenza, per la mancanza di qualsiasi dimostrazione, mettendola in un fascio insieme ai lavori di Herzfeld e Feuerlein (1881) e di Barillé coi quali non ha nulla

<sup>(1)</sup> Rendiconti R. Accademia dei Lincei 20, 1812 (1911); 22, 86, 387 (1913).

<sup>(2)</sup> A. Quartaroli. Id. 21 130 (1912).

<sup>(3)</sup> Zeit. f. phys. Chemie 70 (pag. 452), 1909.

<sup>(4)</sup> Staz. Sper. Agrarie 43, 545 (1910).

a che fare, detta Nota mirava a discutere la seconda parte del quesito. oltre che il calcio (o il bario) entra nel complesso citrico anche l'anione fosforico? Dalle mie esperienze risultò che da soluzioni di fosfato di bario in citrato ammonico precipita incompletamente o non precipita affatto, per l'aggiunta di miscela magnesiacca, il fosfato ammonico magnesiacco, se si aggiunge del cloruro di bario in quantità sufficiente. Lo stesso fenomeno ho avuto occasione di constatare recentemente con cloruro di ferro e di alluminio, anche aggiunti in quantità abbastanza piccola, come esporrò a suo tempo. Infondate poi sono le considerazioni sull'influenza della quantità dei reattivi, ecc. essendo state le esperienze fatte nelle stesse condizioni sotto questo riguardo e ripetute più volte. L'A. parla anche di fenomeni di soprasaturazione e con questo non dice nulla di nuovo avendone io stesso parlato lungamente. Ma che cosa prova l'esistenza di questi fenomeni di soprasaturazione (che non si verificano in assenza di citrati) se non che il prodotto della concentrazione degli ioni  $\text{PO}_4$  è tanto debole che anche con eccesso di ioni  $\text{Mg}$  e  $\text{NH}_4$  è a mala pena sorpassato il prodotto di solubilità del fosfato ammonico magnesiacco?

Ma il più strano è che l'A., sorvolando sul comportamento chimico e sulle costanti crioscopiche delle soluzioni, dopo aver tratto dai suoi lavori solo delle negazioni e avermi rinviato per la spiegazione del fenomeno che era il nucleo della ricerca, alle esperienze di Zulkowsky e Cedivoda che nulla hanno a che fare col punto più essenziale dell'argomento, fonda il suo giudizio finale specialmente sui lavori ultimi da lui eseguiti, sul sistema quaternario acido citrico, acido fosforico, idrato sodico ed acqua. E chi ha mai affermato che i metalli alcalini formano complessi col citrato ammonico? E come può estendere l'A. ai metalli alcalino-terrosi ciò che egli ha trovato per gli alcalini? Essendo ormai fuori discussione il fatto che il bario (e aggiungerò il ferro e l'alluminio) entrano nel complesso citrico e che la concentrazione di  $\text{PO}_4$  varia a seconda della quantità e qualità di detti metalli è evidente che è il metallo stesso che, direttamente o no, lega più o meno l'anione fosforico al citrico fino a impedirne la precipitazione con  $\text{Mg}$  e  $\text{NH}_4$ . A che servono perciò le esperienze eseguite con idrato sodico?

Mi sembra perciò che i fatti esposti siano sufficientemente chiari dal dispensarmi ormai, qualunque cosa piaccia all'A. di replicare, di polemizzare ulteriormente sulla formazione o meno di ioni complessi, tanto più che l'A. sono dispiacente di doverlo affermare, mostrerebbe nel modo più evidente di non avere un'idea chiara sopra il significato di ione complesso. Infatti a parte l'interpretazione inusitata delle sue esperienze crioscopiche egli continua, ad onta di un mio precedente richiamo, a parlare dell'ipotesi (della quale io sarei il sostenitore e continuatore) di Herzfeld e Feuerlein (vedasi pag. 389 loc. cit.) sulla *formazione di ioni complessi citrofosfatlici emessa nel 1881*, cioè sei anni prima della geniale teoria di Arrhenius!!

Chimica fisica. — Ancora su una formula per l'indice di rifrazione dei miscugli binarii. — Risposta a una critica del sig. A. Mazzucchelli. Nota di F. SCHWERS, presentata dal Socio R. NASINI.

L'argomento principale — il nodo della quistione — mi pare esaurito colla Nota precedente <sup>(1)</sup>; ma poichè il mio contraddittore è tornato un'altra volta su argomenti già discussi, mi trovo nella necessità di ripetere e con altre parole ciò che ho già detto: ne domando scusa al lettore.

Per quanto concerne l'influenza della compressione dei liquidi puri, ho mostrato che, con le formule  $\frac{d_1 - d}{d_1} = A \frac{n_1 - n}{n_1}$  ( $d$  e  $n$  essendo la densità e l'indice alla pressione atmosferica,  $d_1$  e  $n_1$  i valori corrispondenti ad una pressione più elevata), si ottengono per  $A$  valori caratteristici per ciascuna sostanza. Trascrivendo la formula <sup>(2)</sup> e sostituendo la considerazione del volume a quella della densità, il mio contraddittore ha ancora commesso lo stesso errore dell'altra volta, dimenticando il segno 1 all' $n$  del denominatore nel membro di destra. Si deve infatti avere

$$\frac{v - v_1}{v} = A \frac{n - n_1}{n}$$

oppure

$$\frac{v_1 - v}{v_1} = A \frac{n - n_1}{n_1}$$

<sup>(1)</sup> V. questi Rendiconti pag. 447.

<sup>(2)</sup> Non essendo state da me corrette le bozze di stampa, parecchie formule nella mia risposta contengono errori. Ecco l'errata corrige:

|                 |     |          |                                   |
|-----------------|-----|----------|-----------------------------------|
| pag. 513, linea | 1,  | leggere: | $n = \frac{p_1 + p_2}{n_1 + n_2}$ |
| "               | "   | "        | 28                                |
| "               | "   | "        | 31                                |
| "               | 514 | "        | 2                                 |
| "               | 515 | "        | 13                                |

ma in nessun caso

$$\frac{v' - v_1}{v} = A \frac{n_1 - n}{n},$$

giacchè in questa ultima formula. si esprimono i cambiamenti di densità (o di volume) in percentuali della densità (o del volume) prima della compressione  $\left(1 - \frac{v_1}{v} \text{ ossia } 1 - \frac{d}{d_1}\right)$ . e i cambiamenti d'indice in percentuali

dell'indice dopo compressione  $\left(\frac{n_1}{n} - 1\right)$  invece di farlo anche qui prima

della compressione  $\left(1 - \frac{n}{n_1}\right)$ . L'errore può essere trascurabile quando i

cambiamenti da valutare sono piccoli, come nei casi esaminati; ma è nondimeno un errore. Che questo non accada nella mia formula risulta abbastanza chiaramente dal mio lavoro, che consiglierò ancora una volta al sig. Mazzucchelli di rileggere con attenzione; dovrebbe far lo stesso coi lavori di Roentgen e Zehnder, e così non ripeterebbe più l'affermazione che io abbia fatto una confusione fra volume e densità. Eppure sì, c'è un caso nel quale ho impiegato indifferentemente le parole volume e densità, perchè avevo il diritto di far questa « confusione »: è quando si tratta di esprimere i cambiamenti (positivi o negativi) avvenuti dopo mescolanza o dopo pressione. Visto che questa distinzione pare sia sfuggita al sig. Mazzucchelli, forse capirà meglio il semplice ragionamento seguente: per trovare i cambiamenti nelle percentuali dopo la mescolanza si sottrae dall'unità il rapporto  $\frac{d_v}{d}$ .

ossia il rapporto rovesciato  $\frac{v}{v_v}$ , e si trova naturalmente un valore *identico*

per le percentuali. In tal caso, mi pare sia indifferente il dire « percentuali del volume » o « percentuali della densità ». Per ciò che riguarda la quistione di denominazione, non potrò mai rassegnarmi ad adoperare la parola « dilatazione » quando si osserva che dopo mescolanza di due liquidi la densità è divenuta più grande (ossia il volume più piccolo); e avevo detto finora che in tal caso si ha una « contrazione » (della densità o del volume, poco importa), senza immaginarmi che potesse sorgere un dubbio riguardo al significato di questa parola, che è sempre stata di uso corrente e della quale il senso fisico risulta senz'altro dalle tabelle numeriche. Vedo che ho avuto torto di credere questo, e da oggi prendo la decisione di non parlar più che di « cambiamenti » della densità e dell'indice di rifrazione, chiamandoli « positivi » quando i valori osservati sono più grandi dei calcolati e « negativi » nel caso inverso. Non è altro che un piccolo mutamento di terminologia che non influisce, nè sui risultati, nè sul modo di rappresentarli.

Nella sua prima Nota critica, il sig. Mazzucchelli parlava della formula di Schrauf <sup>(1)</sup> « cui si può dare la forma  $\frac{D - D_0}{D} = \frac{N - N_0}{N - 1}$  » (pag. 756, lin. 14-15) ed io avevo dichiarato che non potevo capire questa trasformazione. Ora ho imparato dalla sua seconda critica che questa espressione è una combinazione di due formule (ciò che è molto differente), tra la così detta di Schrauf e quella di Mazzucchelli per  $n_r$  (o  $N_0$ ). Quest'ultima è, come ho mostrato, l'indice *teorico* espresso in  $\frac{p_1 n_1}{d_1} \%$  e  $\frac{p_2 n_2}{d_2} \%$ . La formula di Schrauf — o meglio, l'applicazione ai miscugli fatta da vari autori, come per esempio Pulfrich, della formula di Biot-Arago — è

$$\frac{N - 1}{D} (p_1 + p_2) = \frac{N_1 - 1}{D_1} p_1 + \frac{N_2 - 1}{D_2} p_2,$$

$N$  e  $D$  rappresentando ora la densità e l'indice *osservati*: però questa formula implica « a priori » che i cambiamenti di  $N$  e di  $D$  in seguito alla mescolanza siano trascurabili o che siano tali da compensarsi nell'espressione  $\frac{N - 1}{D}$ . Che tanto l'una quanto l'altra di queste ipotesi siano inesatte,

risulta abbastanza chiaramente dal mio studio in discussione. Ora, trasformando, secondo le indicazioni del Mazzucchelli, nella sua formula per  $N_0$  i valori  $N_0$ ,  $N_1$  e  $N_2$  nei valori  $N_0 - 1$ ,  $N_1 - 1$  e  $N_2 - 1$ , si ottiene effettivamente il membro di destra eguale a quello della formula di Schrauf. Ma sarebbe puerile il porre ora l'uguaglianza tra i due membri di sinistra: la sola cosa che si può dedurre è che la formula di Schrauf è inesatta, o diciamo meglio, solamente approssimativa, e che sarebbe buona solamente in due casi, come ho già detto ripetutamente, cioè: 1) quando il miscuglio non cambia nè di densità, nè d'indice; 2) quando le variazioni di  $D$  e di  $N - 1$  si equivalgono. Lo scopo principale del mio studio essendo precisamente stato di mostrare che ciò non avviene mai, è veramente incredibile che il mio contraddittore non se ne sia accorto.

Passando ad un altro punto, mi domando invano quale possa essere l'intenzione del Mazzucchelli quando ricerca che cosa divengono le mie formule per  $d_v$  e per  $n_r$  se la quantità di una delle sostanze diviene piccolissima, poichè queste relazioni sono per la loro natura indipendenti delle proporzioni di  $p_1$  e  $p_2$ , come del resto il valore  $A$  che se ne deduce. Ma se il senso fisico mi sfugge, sono disposto a discutere il punto di vista ma-

(<sup>1</sup>) È stato il sig. Mazzucchelli stesso — e non io — che ha erroneamente chiamato così la formula di cui si tratta, e non avevo creduto opportuno di rilevare tal piccolo sbaglio. Ma il rimprovero essendo ora rivolto a me (2<sup>a</sup> critica, pag. 708), domanderò al mio contraddittore di rileggere con più attenzione ciò che ne ho detto (J. chim. phys., 1910, pag. 636 (lin. 25) e Mém. Acad. Roy. Belgique, 1911, pag. 9, lin. 26).

tematico. Mazzucchelli abbandona ora la sua ipotesi d'una sostanza di « peso nullo, e di volume diverso da zero », alla quale non avrei mai potuto accomodarmi e mi consiglia ora di sostituire a  $p_2$  un piccolissimo valore  $\varepsilon$ , e pretende che bisogna « eseguire gli sviluppi opportuni, e eliminare tutte le grandezze che hanno per fattore  $\varepsilon$  » per rendersi conto che «  $d$  è variato, mentre  $n$  è rimasto lo stesso ». Ora, senza ricorrere a qualsiasi dimostrazione matematica, basta riguardare le due formule di cui si tratta, cioè:

$$d_v = \frac{p_1 + p_2}{\frac{p_1}{d_1} + \frac{p_2}{d_2}} \quad \text{e} \quad n_v = \frac{p_1 + p_2}{\frac{p_1}{n_1} + \frac{p_2}{n_2}}$$

per capire che, quale si sia il valore che si dà a  $p_2$  tra zero e l'infinito, il valore finale di  $d_v$  e quello di  $n_v$  dovranno per forza avere una completa similitudine: con una sola ipotesi sulla grandezza di  $p_2$  nelle due formule, è assolutamente impossibile trovare  $d_v \geq d_1$  (o  $d_v \geq d_1 + d_2$ ), mentre  $n_v = n_1$  (ossia  $n_v = n_1 + n_2$ ). Per quanto modeste, le formule matematiche del Mazzucchelli non sono nemmeno giuste. Questo punto è molto importante, poichè il mio contraddittore s'appoggia su questo ragionamento falso per difendere la sua tesi di compensazione algebrica; per dir meglio, il Mazzucchelli accenna solamente alla *possibilità* d'una spiegazione su tale base, poichè non mi è chiaro come questa spiegazione « potrebbe senza difficoltà estendersi alle variazioni che subisce A col variare del peso molecolare nei miscugli di alcoli o di acidi alifatici con acqua, variazioni che stanno semplicemente in relazione cogli aumenti dell'indice di rifrazione di quelle sostanze organiche ».

Concludendo, il Mazzucchelli, pur riconoscendo il valore « empirico » delle regolarità da me trovate, si lagna della mancanza d'una teoria generale. Ho a suo tempo posto in rilievo anch'io l'impossibilità di spiegare colle teorie correnti le nuove conclusioni che si deducono dalle mie esperienze; ma ho anche accennato a varie riprese alle basi d'una teoria includente i nuovi fatti osservati. L'argomento richiede però ancora molti studi sperimentali, e sempre si osservano fenomeni inaspettati, cosicchè al mio parere una teoria completa mancherebbe per ora di base sufficiente. Ma forse qualcun'altro potrà ideare tale teoria basandosi su quanto è già noto; e mi piacerebbe vedere il mio contraddittore raggiungere tale scopo. Ma prima di tutto — ed è questa l'idea primordiale di questa risposta — bisognava essere d'accordo sulle formule impiegate e sul loro significato. Se le regolarità stabilite non sono altro che « conseguenze aritmetiche e *infeconde* di regolarità già note » (prima critica, pag. 754, lin. 32-33), non c'è bisogno di nessuna teoria; se sono invece risultati « interessanti e degni di nota » (seconda critica, pag. 707, lin. 33), è indispensabile essere pienamente d'accordo al riguardo delle formule da impiegarsi, ed è impossibile

che si possa giungere allo stesso risultato con formule che sono essenzialmente diverse, come ho dimostrato.

Credo che ormai si sia discusso abbastanza a questo proposito, e per conto mio non voglio più tornare un'altra volta sugli argomenti finora trattati; ma sarò sempre pronto a discuterne di nuovi, specie per quanto concerne le Note <sup>(1)</sup> da me ulteriormente pubblicate in prosecuzione allo studio precedentemente intrapreso.

Chimica. — *Sui borati*.  $\text{CaO} \cdot \text{B}^2\text{O}^3 \cdot \text{H}^2\text{O}$  a  $30^\circ$ . Nota di U. SBORGI, presentata dal Socio R. NASINI.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Chimica. — *Ricerche sopra alcuni dichetoni aromatici* <sup>(2)</sup>. Nota preliminare del dott. LUIGI ALESSANDRI, presentata dal Socio A. ANGELI.

H. v. Pechmann, a cui spetta il merito d'aver dimostrato con le sue classiche ricerche la grande capacità di reagire del diazometano, nella Nota: *Sopra l'addizione del diazometano ai chinoni* <sup>(3)</sup> afferma che anche il  $\beta$  naftochinone reagisce col diazometano, ma non ottenne che un olio vischioso.

Non trovando nelle comunicazioni posteriori altri accenni a questa reazione, e sospettando che il risultato di essa dipendesse dalla decomponibilità grande del  $\beta$ -naftochinone, volli ripeterla su qualche altro dichetone.

Il fenantrenchinone, il quale nel suo comportamento assomiglia assai al  $\beta$ -naftochinone ma è alquanto più stabile, messo a reagire col diazometano dette subito con buon rendimento un bellissimo prodotto cristallino, privo di azoto, che invece si sviluppa durante la reazione; esso non può, quindi, rientrare nella serie dei prodotti descritti nella Nota citata del Pechmann.

Nella soluzione eterea di diazometano, ottenuta distillando infino a che si svolgeva tale gas la mescolanza di 12 cc. di nitrosometiluretano con cc. 14,4 di potassa metilica al 25 % e 480 cc. d'etere solforico anidro, vennero introdotti in una volta gr. 6,5 di fenantrenchinone ben polverizzato e secco. Il pallone contenente la soluzione eterea era immerso in acqua fredda per

<sup>(1)</sup> Queste sono: Rend. R. Accad. Lincei (I), 1911, 398-405; Bulletin Académ. Roy. Belgique, 1912, pp. 55-80; 252-282; 283-291; 525-543; 610-655 e 719-752.

<sup>(2)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Farmaceutica del R. Istituto di Studi superiori di Firenze.

<sup>(3)</sup> H. v. Pechmann ed Eugenio Seetl, Berl. Ber., 32, II, pag. 2292 (1899).

moderar la reazione e collegato ad un refrigerante ascendente munito all'altra estremità d'un tubo a potassa.

Appena aggiunto il chetone cominciò un regolare sviluppo di gas, che continuò lasciando il tutto a sè nelle condizioni descritte: era agevole accorgersi che mentre il prodotto aggiunto si discioglieva colorando la soluzione in arancio, se ne separava via via un altro di aspetto molto simile.

Dopo 16 ore circa lo sviluppo gassoso si era ridotto quasi insensibile, ma il color giallo dell'aria sovrastante alla soluzione eterea indicando che v'era diazometano che non avea reagito, scaldai lievemente a bagnomaria il recipiente per altre 6 ore circa allo scopo di completar la reazione.

Notando ancor dopo ciò diazometano inalterato, feci raffreddar bene il liquido e vi aggiunsi gr. 0.5 di fenantrenchinone. Ricominciò subito lo sviluppo di gas, ripresi a scaldar come sopra per qualche ora ed infine la preparazione fu lasciata a sè a raffreddare per una intera nottata.

Trovai allora che la soluzione più non conteneva diazometano, aveva un color giallo aranciato e nel raffreddamento si era separata una nuova porzione di prodotto cristallino. Questo venne raccolto su filtro e lavato con etere: dal filtrato cacciai completamente l'etere e ne ottenni una discreta quantità di prodotto pure cristallino, un po' meno puro.

Bollendo una piccola porzione del prodotto separato per filtrazione con soluzione acquosa di bisolfito sodico, potei accertarmi che non conteneva fenantrenchinone inalterato, giacchè trattando con acido solforico il bisolfito trovai che non aveva sciolto traccia della sostanza: questa venne poi lavata con acqua e purificata separatamente, finchè, avendo riconosciuto che era rimasta identica al prodotto non trattato col bisolfito, venne riunita ad esso: così pure riunii a queste porzioni anche il residuo cristallino ottenuto evaporando la soluzione eterea filtrata, dopo averlo convenientemente purificato e riconosciuto identico ad esse.

Ripresi infine tutto il prodotto con alcool, nel quale si scioglie poco anche a caldo, adoperando un po' di nero animale: concentrando fortemente le acque madri alcooliche ottenni anche un po' di olio rosso bruno, che non ho ancora esaminato.

La sostanza così purificata si presenta in aghetti sottili, lunghi e brillanti di color giallo aranciato, che fondono a 167°: dal fuso scaldando ancora si svolge gas e verso 200° si separano come dei minuti cristalli, che a 210° ca. non accennano a fondere. Ho trovato poi, ripetendo l'esperienza un po' più in grande, che in questa decomposizione, operata dal calore, si rigenera almeno in parte del fenantrenchinone.

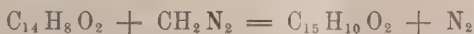
In benzolo è assai più solubile specialmente a caldo.

Gr. 0,1618 di sostanza sottoposti alla determinazione di azoto non dettero traccia di esso.

Gr. 0,2117 di sostanza dettero gr. 0,6301 di  $\text{CO}_2$  e gr. 0,0874 di  $\text{H}_2\text{O}$ .  
In cento parti:

|   | Trovato | Calcolato per $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{O}_2$ |
|---|---------|------------------------------------------------------|
| C | 81,17   | 81,08                                                |
| H | 4,62    | 4,50                                                 |

Questi dati analitici corrispondono ad un prodotto di addizione di un metilene  $\text{CH}^2$  per una molecola di chetone, dimodochè la reazione avverrebbe secondo l'eguaglianza



La sostanza è stabile al permanganato (reazione di Baeyer).

Bollita a lungo con soluzione alcoolica di idrossilammina, preparata da cloridrato d'idrossilammina ed etilato sodico (giacchè l'alcali la decomporrebbe) in parte rimase inalterata, in parte fornì due prodotti che per le loro proprietà corrispondono alla mono e diossima del fenantrenchinone.

Essendo però queste esperienze ancora incomplete e non avendo fra altro determinata la grandezza molecolare della sostanza non posso ancora pronunciarmi sulla sua struttura.

Aggiungerò infine che avendo ripetuta, in condizioni del tutto analoghe a quelle descritte pel fenantrenchinone, una esperienza di saggio sul  $\beta$ -naftochinone, ottenni assieme a molta resina rosso-bruna una sostanza un po' volatile in corrente di vapore e d'odore gradevole, ed un prodotto cristallino. A causa del rendimento invero piccolo con cui quest'ultimo si forma, e della sua grande insolubilità nei solventi ordinari si incontrano non lievi difficoltà a studiarlo: mi riservo tuttavia di continuare queste promettenti ricerche.

**Cristallografia chimica.** — *Sulle soluzioni solide dei composti di calcio, stronzio, bario e piombo con quelli delle « terre rare »* <sup>(1)</sup>. Nota I preliminare di FERRUCCIO ZAMBONINI, presentata dal Socio GIOVANNI STRÜVER.

Come è noto, si è ritenuto per lungo tempo che gli elementi i cui ossidi costituiscono le così dette « terre rare » (elementi del gruppo del cerio e dell'ittrio, torio ecc.) fossero bivalenti, e, come tali, capaci di sostituire isomorficamente gli elementi del gruppo del calcio e del magnesio, non solo, ma anche i metalli alcalini. Così, per esempio, nel *Manuel de minéralogie*

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto di Mineralogia della R. Università di Palermo, diretto dal prof. F. Zambonini.

di A. Des Cloizeaux (vol. I. 1862) nella formula della keilhaute  $RO$  rappresenta gli ossidi di calcio, ittrio, glucinio, cerio, magnesio, manganese e potassio (pag. 142), ed in quella della tscheffkinite anche quelli di lantanio, didimio e ferro ferroso (pag. 154). Il Mendeleef, cambiando radicalmente le opinioni dominanti ai suoi tempi, sostenne la trivalenza degli elementi del gruppo del cerio e dell'ittrio, e varie determinazioni, specialmente di costanti fisiche, sulle quali non è il caso di insistere nella presente Nota preliminare, dettero valido appoggio alle idee del Mendeleef, che finirono con l'essere da tutti accettate. Come conseguenza ne venne che al cerio, all'ittrio ed agli elementi ad essi affini fu negata, almeno nei casi più comuni, la facoltà di sostituirsi isomorficamente al calcio, allo stronzio, al bario ed al piombo, e si ritenne, invece, che essi potessero essere considerati come vicarianti rispetto ad elementi sicuramente trivalenti, quali l'alluminio, il ferro ferrico, ecc. Questo modo di vedere fu brillantemente confermato dalle ricerche di Eugström, il quale mostrò in modo indubbio che l'epidoto e l'ortite, geometricamente isomorfi, hanno anche la stessa formula chimica, con la sola differenza che una parte dell'alluminio e del ferro ferrico del primo è sostituito, nella seconda, dagli elementi del gruppo del cerio ed in minor parte da quelli dell'ittrio. Anche la scoperta della omilite  $Ca_2FeB_2Si_2O_{10}$  cristallograficamente vicinissima alla gadolinite  $Be_2FeY_2Si_2O_{10}$  confermò l'isomortismo dell'ittrio con un elemento trivalente quale il boro. Una dimostrazione che si ritenne decisiva fu portata più recentemente dal Bodman, il quale poté dimostrare che il nitrato di bismuto dà cristalli misti in proporzioni svariatissime con i nitrati delle terre rare, e poco dopo Urbain e Lacombe accertarono l'isomortismo del nitrato doppio  $Mg_3Bi_2(NO_3)_{12} \cdot 24H_2O$  con quelli di uguale formula, ma col bismuto sostituito dal cerio, dal lantanio, ecc.

Il ritenere che gli elementi del gruppo del cerio e dell'ittrio possano sostituire isomorficamente degli elementi trivalenti, come risulta, del resto, accertato dalle ricerche ora ricordate, serve mirabilmente ad interpretare in modo semplice e soddisfacente la composizione di parecchi minerali, ma è ben noto che il contrario accade in non pochi ed importanti minerali, nei quali, invece, per poterne convenientemente interpretare la composizione, occorrerebbe ammettere la possibilità di soluzioni solide tra i composti delle cosiddette terre rare e quelli corrispondenti del calcio, dello stronzio, del bario e del piombo.

Senza entrare in dettagli in questa prima Nota preliminare, basterà ricordare che una tale possibilità soltanto ci potrà permettere di darci ragione, per esempio, della composizione della knopite, della esistenza del cerio e degli elementi del suo gruppo in tutte le apatiti nelle quali lo si è ricercato, di quella dell'ittrio nell'apatite ittrifera di Narsarsuk, di stabilire su solide basi la costituzione della keilhaute (tittrotitanite), della mosandrite, della johnstrupite, della rinkite, di porre in chiaro se l'ittriodurite recentemente scoperta è davvero

una soluzione solida di fluoruro di calcio e di fluoruro d'ittrio, di renderci conto dell'omeomorfismo che passa tra florencite  $\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e hamlinite  $2\text{SrO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , di gettare un po' di luce sulla costituzione dei niobati e titanoniobati (e tantalati) naturali, che contengono in quantità variabili le terre rare ed elementi bivalenti.

Come si vede, il problema è importantissimo, pure non abbiamo sinora nessun dato sicuro che ci permetta di risolverlo. Molti anni or sono, il Cossa ha preparato i volframati ed i molibdati di cerio e di didimio cristallizzati, e le ricerche di Q. Sella, di Friedel, di La Valle hanno accertato che essi sono omeomorfi con i volframati ed i molibdati tetragonali di calcio e di piombo. Da questo omeomorfismo, senza dubbio assai interessante, sul quale ho richiamato l'attenzione anche due anni fa, nel mio discorso su *La Mineralogia in Italia negli ultimi cinquant'anni*, letto nel Convegno di Roma della Società italiana per il progresso delle Scienze, non può, certo, dedursi senz'altro, non solo la bivalenza dei metalli della cerite, come volle il Cossa, ma nemmeno che si verifichi una sostituzione isomorfa di  $2\overset{II}{\text{R}}$  a  $3\overset{I}{\text{R}}$ . Ed invero, l'omeomorfismo od isogonismo si verifica non di rado fra composti disparati, come è ben noto e come, proprio per le sostanze tetragonali, risulta assai chiaramente dalle tabelle molto suggestive che in proposito ha pubblicato da poco il Panebianco, sicchè non si possono certo su di esso fondare delle conclusioni sicure. È vero che il Cossa ha trovato piccole quantità di  $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Di})_2\text{O}_3$  (fino a 0,2 ca %) nella scheelite di Traversella, e che ha anche riprodotto artificialmente la scheelite con quel tenue tenore in ossidi rari, ma manca la prova che si sieno formati dei veri e propri cristalli misti omogenei. Anche per i cristalli misti descritti dal Cossa di  $\text{Di}_2(\text{MoO}_4)_3$  con 28 1/2 % di  $\text{PbMoO}_4$  non sono state eseguite ricerche microscopiche atte a stabilire che il materiale analizzato si componera di cristalli misti omogenei, e non dei cristalli dei due composti puri raggruppati o comunque mescolati.

Nè gran valore si può ascrivere al contenuto in cerio o in ittrio di alcune apatiti, perchè da un lato è noto che l'apatite contiene talvolta inclusioni di monazite (criptolite) che possono spiegare, almeno in certi casi, la presenza del cerio, e dall'altro consiglia di andare molto cauti il fatto che, dopo un ventennio di ricerche, non si è potuto stabilire con la sicurezza desiderabile in quale stato si trovi il torio nella monazite.

Quanto all'isogonismo della florencite e della hamlinite, che hanno, del resto, anche un diverso numero di molecole d'acqua, potrebbe essere puramente accidentale, e per quel che riguarda, poi, l'ittrofluorite, noi sappiamo ancora troppo poco di questo minerale, che potrebbe davvero rappresentare un esempio tipico di soluzione solida tra  $\text{CaF}_2$  e  $\text{YF}_3$ .

Non restano, perciò, di sicuri che i cristalli misti ottenuti dal Wronboff, tra i silicotungstati di didimio, di calcio e di stronzio. Ma da essi non si può davvero generalizzare la sostituibilità isomorfa degli elementi del gruppo del

cerio e dell'ittrio al calcio, allo stronzio, al bario ed al piombo, perchè non a torto all'isomorfismo dei silicotungstati non si può dare gran peso, come è stato già giustamente osservato dal Muthmann e da altri. Infatti, silicotungstati di elementi del tutto diversi, quali ad esempio il litio ed il torio, presentano forme cristalline molto vicine e prossime ancora a quelle dell'acido silicotungstico: è evidente, perciò, che le relazioni eventuali di isomorfismo fra le « terre rare » ed il calcio, lo stronzio, il bario ed il piombo vanno studiate in composti meno complessi e capaci di fornire risultati sicuri.

È precisamente uno studio di questo genere, quello che io ho intrapreso, servendomi dei composti i più svariati degli elementi in questione, e ricorrendo sia all'analisi termica, unita sempre alle indagini cristallografiche e microscopiche, sia semplicemente alla cristallizzazione da soluzioni, tenendo conto di tutti gli accorgimenti atti a stabilire col maggior grado possibile di sicurezza l'omogeneità dei cristalli ottenuti, in modo da non incorrere, almeno per quanto è in me, in errore. I composti sui quali mi propongo di sperimentare, per molti dei quali lo studio è già iniziato, sono principalmente gli alogenuri, i solfati, i seleniati, i molibdati, i volframati, i fosfati, i vanadati, i nitrati, i silicati ed i fluosilicati, oltre a quelli, naturalmente, dei quali nel corso delle indagini apparisse opportuno l'occuparsi. In una serie di Note preliminari verrà esponendo succintamente i risultati ottenuti, riservando i dettagli, le descrizioni cristallografiche e le conclusioni generali, come pure le applicazioni alla mineralogia, ad una estesa Memoria definitiva sull'argomento.

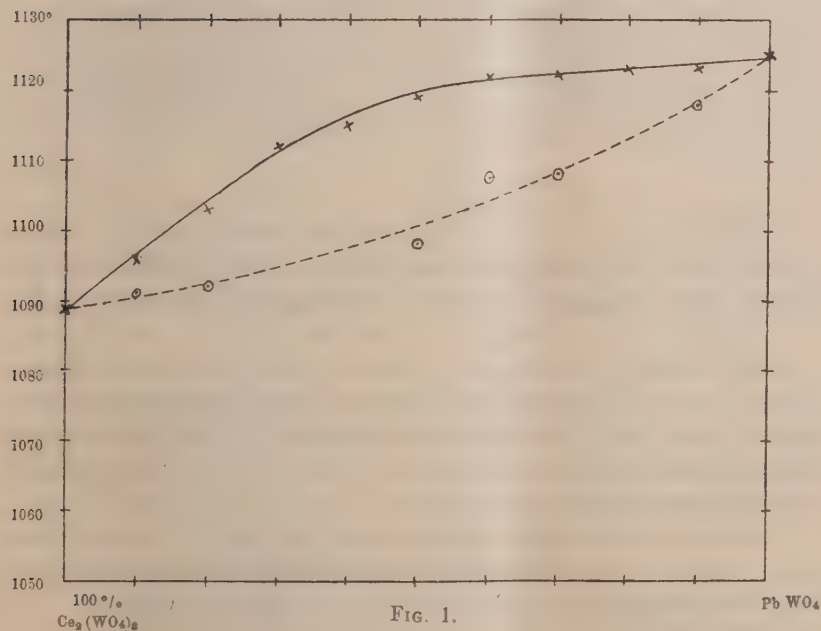
In questa prima Nota preliminare, pubblicata allo scopo di prendere data e di riserbarmi il campo di ricerche che ho indicato, darò conto dei risultati ottenuti mediante l'analisi termica del sistema  $\text{PbWO}_4$  e  $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ .

Il volframato di cerio fu ottenuto per doppio scambio tra una soluzione acquosa di volframato sodico diidrato puro di Kahlbaum, con dichiarazione di garanzia, ed una di nitrato ceroso esaidrato di de Haën. Il nitrato ceroso non era assolutamente puro, ma conteneva piccole quantità degli altri elementi del gruppo del cerio, fatto questo, però, che non ha importanza per noi. In modo analogo fu ottenuto il volframato di piombo. Mediante la fusione e lenta solidificazione delle masse fuse, i due composti si ottengono nettamente cristallizzati, ed è facile separare, specialmente dal composto di cerio, dei nitidi cristallini bipiramidali, del sistema tetragonale, identici a quelli preparati dal Cossa.

Il punto di fusione del volframato ceroso è risultato uguale a  $1089^\circ$ , quello del volframato di piombo giace più in alto a  $1125^\circ$ . Per l'analisi termica, si sono adoperate nelle diverse esperienze quantità complessive di sostanza oscillanti fra i 20 e i 30 grammi: la temperatura corrispondente al principio della cristallizzazione si è osservata sempre con grande esattezza, mentre quella corrispondente alla fine della cristallizzazione si è potuta de-

terminare soltanto per alcune miscele. Come, del resto, si verifica in molti altri casi, le condizioni nelle quali avviene il raffreddamento influiscono notevolmente sull'intervallo di cristallizzazione: per alcune miscele ed in certe esperienze si è avuto quasi un arresto. I risultati ottenuti sono riuniti nella seguente tabella:

| Per cento in peso di         |                 | Principio della cristallizzazione | Termine della cristallizzazione |
|------------------------------|-----------------|-----------------------------------|---------------------------------|
| $\text{Ce}_2(\text{WO}_4)_3$ | $\text{PbWO}_4$ |                                   |                                 |
| 100                          | 0               | 1089°                             | —                               |
| 90                           | 10              | 1096                              | 1091°                           |
| 80                           | 20              | 1103                              | 1092                            |
| 70                           | 30              | 1112                              | —                               |
| 60                           | 40              | 1115                              | —                               |
| 50                           | 50              | 1119                              | 1098                            |
| 40                           | 60              | 1122                              | 1108                            |
| 30                           | 70              | 1122                              | 1108                            |
| 20                           | 80              | 1123                              | 1110                            |
| 10                           | 90              | 1123                              | 1118                            |
| 0                            | 100             | 1123                              | —                               |



Questi dati si trovano riuniti nella fig. 1. Come chiaramente risulta dai valori surriferiti, l'inizio di cristallizzazione di tutte le miscele sperimentate

sta fra i punti di solidificazione dei componenti, che sono miscibili in tutte le proporzioni, sia allo stato liquido, che allo stato solido. Esaminando le curve di raffreddamento fino a circa 400°, non è stato possibile osservare nei componenti puri nessun effetto termico, indicante trasformazioni polimorfiche (come è noto, in natura il wolframato di piombo si rinvenne in due fasi cristalline, la stoltzite, tetragonale, e la raspite, monoclina): nessun altro arresto o rallentamento si verifica, pure fino a circa 400°, nelle miscele dei due composti.

Da tutte le miscele studiate sono stati ottenuti cristallini assai belli, molto adatti per uno studio cristallografico accurato, i risultati del quale verranno comunicati a suo tempo.

Questa prima serie di esperienze dimostra già che il cerio ed il piombo possono sostituirsi isomorficamente in tutte le proporzioni in composti assai semplici, quali sono i wolframati normali. Le esperienze iniziate e che verranno in seguito successivamente comunicate, mi permettono di asserire già da ora che la conclusione tratta dallo studio del sistema  $PbWO_4 - Ce_2(WO_4)_3$  è di carattere generale: in moltissimi composti del calcio, del bario, dello stronzio e del piombo è possibile sostituire questi elementi, in proporzioni ora assai piccole, ora molto estese, con quelli del gruppo dell'ittrio e del cerio. Io, per esempio, ho già potuto preparare, da soluzioni acquose a temperatura ordinaria, dei cristalli di  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  ed altri di  $Pb(NO_3)_2$ , nei quali una parte, molto piccola per altro, del bario e del piombo è sostituita dal cerio. La temperatura di formazione dei cristalli misti sembra avere, come era, del resto, prevedibile, una grande importanza sulla miscibilità.

**Patologia.** — *Sulla leishmaniosi nel cane e sull'esistenza di Leishmania nel midollo spinale di cani naturalmente infetti.*  
Nota del dott. CARLO BASILE (\*), presentata dal Socio B. GRASSI.

La leishmaniosi (naturale) del cane che clinicamente è caratterizzata, per come io ho per primo segnalato (\*), da elevazioni termiche, alopecia, dimagramento, paraplegia di moto del treno posteriore, può evolvere o in forma grave (a decorso acuto) o in forma lieve (a decorso cronico): non è da escludersi l'esistenza di forme intermedie.

La forma grave colpisce ordinariamente i cani fino a circa cinque mesi di età; quella lieve si riscontra più frequentemente nei cani di età maggiore. Simile decorso clinico si osserva nella leishmaniosi umana.

(\*) Dall'Istituto di Anatomia Comparata della R. Università di Roma.

(\*) Rend. R. Acc. Lincei, novembre, 1910.

La forma lieve della leishmaniosi del Mediterraneo sia nell'uomo che nel cane può guarire spontaneamente, in questo caso non è più possibile riscontrare, con ricerche microscopiche e culturali, parassiti negli organi emopoietici dell'ospite vertebrato infetto. Credo interessante però notare a questo riguardo, che in qualche cane ho potuto constatare che le *Leishmania* possono continuare a vivere e moltiplicarsi negli organi interni senza spiegare affatto alcuna azione patogena.

Nei cani i tremori e la paraplegia di moto del treno posteriore si osservano, in modo presso che costante, nelle forme a decorso cronico, e sovente, ma non sempre, si osservano anche nelle forme a decorso acuto; in ogni caso però questi sintomi, di manifesta origine nervosa, si rendono evidenti soltanto nell'ultimo stadio dell'infezione; il cane tiene allora quasi sempre il suo treno posteriore poggiato sul terreno, onde, per questo fatto e forse anche per disordini trofici della pelle, si vengono a formare delle caratteristiche piaghe in corrispondenza della regione glutea. Costringendo il cane a camminare esso ben presto cade, abbandonandosi completamente. Nei giorni che precedono immediatamente la morte, l'animale resta del tutto rannicchiato nella sua cuccia, rifiuta ogni cibo, restando insensibile ad ogni eccitazione esterna, onde credo bene che possano esistere anche delle alterazioni a carico dei vari sensi.

Questi sintomi sui quali in questa e nelle mie precedenti Note ho avuto occasione di trattenermi trovano spiegazione nel fatto che le *Leishmania*, invadono in un ultimo stadio dell'infezione, il sistema nervoso centrale e vi determinano delle alterazioni anatomiche.

Riferisco, a conferma di ciò, uno studio da me fatto su alcuni preparati per strisciamento del midollo spinale, di due cani naturalmente infetti di leishmaniosi.

Ambedue questi cani vivevano a Bordonaro (Messina); uno era di sesso maschile, l'altro di sesso femminile.

Il primo mi fu venduto nel gennaio 1913; esso viveva nel cortile dell'Annunziata; era alopecico, profondamente dimagrito, e presentava paraplegia di moto del treno posteriore. La necropsopia fu eseguita il 28 gennaio 1913, due ore dopo la morte: la milza si presentò ipertrofica, di colorito rosso-scuro; anche il midollo osseo tibiale si presentò di color rosso-scuro; il fegato però mi apparve normale; il midollo spinale, presentò all'esame macroscopico, nelle varie sezioni trasversali del tratto dorso-lombare, un'iperemia più o meno accentuata tanto nella sostanza bianca che nella grigia. Nei preparati per strisciamento degli organi emopoietici e del midollo spinale, riscontrai tipiche *Leishmania*.

La cagna mi fu venduta il 5 aprile 1913 da una parente del bambino Volta affetto di leishmaniosi, e di già in via di guarigione spontanea (<sup>1</sup>).

(<sup>1</sup>) *Malaria*, marzo, 1913. Di questo caso ebbe ad occuparsene il dott. Spagnolio in

Dalle notizie che io ho potuto raccogliere dai parenti dell'infermo ho appreso che questi ebbe continui rapporti di contatto colla suddetta cagna a me venduta; questa che era di già in notevole stato di dimagrimento fu tenuta da me in osservazione; dopo pochi giorni cominciò a rifiutare ogni cibo, e la paraplegia di moto del treno posteriore che dapprima era lieve andò sempre più progredendo. Il 20 aprile, per necessità dei miei studi, la cagna fu sottoposta alla splenectomia, ma in seguito all'atto operativo essa venne a morte. Fu subito eseguita la necropsia; la milza era di dimensioni e di colorito pressochè normali; il fegato invece ingrandito e di colore rosso-cupo; numerose glandole linfatiche mesenteriche erano tumefatte; il midollo osseo tibiale mi apparve normale; il midollo spinale nelle sezioni trasversali del tratto dorso-lombare presentò lieve iperemia della sostanza bianca e della grigia.

Questa importante osservazione fatta all'autopsia mi conduce a ritenere che alcune forme di anemia dei bambini, che non sono accompagnate da splenomegalia, possono essere anemie da *Leishmania*. Le *Leishmania* furono da me rinvenute abbondanti nel fegato e nelle glandole linfatiche mesenteriche; scarse invece nella milza, nel midollo osseo tibiale e nel midollo spinale.

In una Nota del maggio 1911, il dott. La Cava <sup>(1)</sup>, ha riferito di avere rinvenuto delle *Leishmania* nel liquido cefalo rachidiano, aspirato per puntura lombare dal bambino Rocca Vincenzo, da Bovalino Calabro, infetto di leishmaniosi. In questo infermo il Lacava aveva potuto osservare nella sindrome morbosa un fatto fino allora ritenuto del tutto nuovo, cioè l'impossibilità nel bambino di reggersi in piedi e di camminare. Questi sintomi il La Cava potè notarli negli ultimi periodi dell'infezione e li ha avvicinati a quelli da me precedentemente descritti nella sintomatologia clinica della leishmaniosi canina.

In una successiva Nota del luglio 1911 <sup>(2)</sup> io, Lacava e Visentini, riferendo la particolareggiata storia clinica di questo caso facemmo notare come l'infermo avesse precedentemente sofferto di convulsioni eclamptiche, ed avendo rinvenuto alla necropsia i segni anatomo-patologici-macroscopici di una meningite sospettammo allora che, nel nostro caso, la determinazione meningea delle *Leishmania* fosse avvenuta per la speciale vulnerabilità del sistema nervoso del bambino dimostrata dalle frequenti convulsioni eclamptiche; non escludemmo però la ipotesi che la rarità di questa complicanza possa esser dovuta al fatto che il quadro clinico della leishmaniosi infantile

una sua recente pubblicazione, nella quale riferisce che in casa dell'infermo esisteva solamente un cane grasso, che egli ha ritenuto sano, senza averne fatto però un accurato studio microscopico e culturale degli organi emopoietici.

<sup>(1)</sup> Rend. Acc. Lincèi, maggio 1911.

<sup>(2)</sup> Rend. Acc. Lincei, luglio, 1911.

può essere interrotto nel suo decorso, da una mortale malattia intercorrente che impedisce il verificarsi dell'ultima tappa della malattia nel sistema nervoso. Oggi io per le nuove osservazioni da me fatte sul decorso dell'infezione nel cane credo fermamente che, come avviene nelle tripanosomiasi, l'esistenza di *Leishmania* nel sistema nervoso centrale dell'ospite vertebrato debba segnare l'ultimo stadio del completo decorso clinico della leishmaniosi; ulteriori studi anatomo-patologici-microscopici ci chiariranno quali siano le alterazioni anatomiche che il parassita determina.

#### PRESENTAZIONE DI LIBRI

Il Presidente BLASERNA presenta a nome dell'autore prof. CALDARERA, l'opera: *Trattato sui determinanti*, di cui rileva i pregi.

#### CORRISPONDENZA

Il Presidente BLASERNA informa l'Accademia che il sig. TRICCA ha inviato un altro piego suggellato perchè sia conservato negli archivi.

E. M.

---





